

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA
Faculdade de Ciências e Tecnologia

Departamento de Química

**Utilização de catalisadores de *cracking* catalítico na
despolimerização do poli(metacrilato de metilo)**

Ruth Isabel Tomaz Morais da Costa

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Engenharia
Química e Bioquímica.

Orientadora: Professora Doutora Ana Maria Ramos

Co-orientadora: Professora Doutora Isabel Fonseca

Lisboa

2009

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que me apoiaram na realização deste trabalho. Entre elas:

A Professora Doutora Ana Ramos por toda a amizade, apoio e orientação prestada na concretização deste trabalho.

A Professora Doutora Isabel Fonseca pela atenção dispensada na área dos catalisadores e por toda a sua simpatia.

O Professor Doutor Joaquim Vital pela ajuda prestada na resolução de problemas técnicos e pelos esclarecimentos na área de engenharia.

A D. Joaquina Lopes e a D. Maria da Palma Afonso por todo o apoio prestado.

A D. Maria José Carapinha pela paciência, simpatia e atenção sempre dispensadas.

A minha família e os meus amigos pela compreensão, dedicação, apoio e carinho demonstrado. Em especial os meus pais, o meu irmão, o meu namorado João e os meus amigos Alexandra, Matias, Marco e Gustavo.

A TODOS, um muito OBRIGADO!

Resumo

Neste trabalho estudou-se o efeito de sete catalisadores de FCC frescos e um catalisador de FCC de equilíbrio, fornecidos pela Petrobras e pela Galp, na despolimerização do poli(metacrilato de metilo) (PMMA) puro e de resíduos de PMMA, provenientes da reciclagem automóvel, num reactor de leito fluidizado, a 320°C.

Na despolimerização não catalítica obtiveram-se conversões de 97% e 86% para o PMMA puro e PMMA usado, respectivamente. Nos estudos de despolimerização catalítica verificou-se que só o catalisador com maior percentagem de terras raras permitiu obter conversões superiores às obtidas nos ensaios não catalíticos. Este comportamento pode ser explicado pela formação de coque, observado em todos os ensaios. Conclui-se que, a utilização destes catalisadores de FCC na despolimerização do PMMA a 320°C é uma alternativa pouco viável à despolimerização não catalítica realizada a uma temperatura superior a 400°C.

Realizou-se, ainda, a despolimerização do PMMA puro e do PMMA usado, a 320°C, na presença de ar. Verificou-se que o ar promoveu um aumento da conversão e permitiu que essa mesma conversão fosse atingida num período de tempo mais curto. Este processo aparenta ser vantajoso pois permite uma considerável poupança de energia e uma recuperação de monómero elevada.

Palavras-chave: recuperação de monómero, despolimerização, poli(metacrilato de metilo), pirólise, catalisadores de FCC.

Abstract

In this research work it was studied the effect of seven fluid catalytic cracking (FCC) catalysts and one equilibrium FCC catalyst, supplied by Petrobras and Galp, on the pyrolysis of pure polymethyl methacrylate (PMMA) and PMMA waste, most from the recycling car industry, in a fluidized bed reactor, at 320°C.

It was developed the thermal degradation of pure PMMA and PMMA waste at 320°C, achieving a conversion of 97% and 86%, respectively. In the studies of catalytic depolymerisation was verified that only the catalyst with higher amount of rare earth allowed to obtain superior conversions to the obtained on the non catalytic runs. This behavior can be explained by formation of coke, observed in all the tests. Thus, the use of these FCC catalysts for depolymerisation of PMMA at 320°C is not a good alternative process when compared with the thermal degradation which usually occurs at temperatures plus 400°C.

It was also performed the depolymerisation of both polymers, at 320°C, in the presence of air. It was observed that air promoted an increase of the conversion and allows that this same conversion to be reached in a shorter period of time. This process seems to be an advantageous process when compared with the thermal degradation, which usually occurs at high temperatures, therefore it allows considerably energy saving and one high monomer recovery.

Keywords: monomer recovery, depolymerisation, poly(methyl methacrylate), pyrolysis, FCC catalysts.

Lista de Abreviaturas

A_{BET}	Área específica de BET
A_{mes}	Área de mesoporos
A_{mic}	Área de microporos
BET	Brunnaeur, Emmett e Teller
DTG	Termogravimetria diferencial (do inglês <i>Differential Thermo-Gravimetry</i>)
FCC	<i>Fluid catalytic cracking</i>
IV	Infravermelhos
MMA	Metacrilato de metilo (do inglês <i>Methyl methacrylate</i>)
M_w	Massa molecular média em peso
PMMA	Poli(metacrilato de metilo) (do inglês <i>Polymethyl methacrylate</i>)
PZC	Ponto de carga zero
RE	Terras raras (do inglês <i>Rare Earth</i>)
TGA	Análise termogravimétrica (do inglês <i>Thermo-Gravimetric Analysis</i>)
TPD	Termodesorção a temperatura programada (do inglês <i>Temperature Programmed Desorption</i>)
V_{mic}	Volume de microporos

Índice

Agradecimentos.....	i
Resumo	ii
Abstract	iii
Lista de Abreviaturas	iv
1. Enquadramento Teórico	1
1.1. Introdução	1
1.2. Estrutura, propriedades e aplicações do Poli(metacrilato de metilo).....	3
1.3. <i>Cracking</i> Catalítico	4
1.4. Catalisadores de <i>Cracking</i> Catalítico.....	5
1.4.1. Estrutura	5
1.4.2. Zeólito Y.....	5
1.4.3. Matriz e Ligante	7
1.4.4. Desactivação	8
1.5. Despolimerização Térmica do PMMA	9
1.6. Mecanismos de despolimerização do PMMA.....	11
2. Parte Experimental	12
2.1. Polímeros e catalisadores utilizados	12
2.2. Descrição dos ensaios efectuados.....	12
2.3. Descrição da Instalação	13
2.4. Procedimento Experimental	15
2.5. Estudos de termogravimetria.....	17
2.6. Caracterização dos catalisadores	17
2.6.1. Determinação da acidez	17
2.6.2. Caracterização textural	17

3.	Resultados e Discussão	18
3.1.	Despolimerização não catalítica	18
3.1.1.	Estudos de termogravimetria	18
3.1.2.	Ensaio isotérmico	19
3.2.	Caracterização dos catalisadores	21
3.3.	Despolimerização catalítica	23
3.3.1.	Estudo Catalítico I	23
3.3.2.	Estudo Catalítico II	28
3.3.3.	Estudo Catalítico III	32
3.4.	Estudos de termogravimetria.....	39
3.5.	Despolimerização na presença de ar	42
3.5.1.	Ensaio não catalítico	42
3.5.2.	Ensaio catalítico	44
4.	Conclusões Gerais	52
	Bibliografia	55
	ANEXOS.....	57

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 - Resultados obtidos por Kaminsky para a pirólise do PMMA (% mássica) [4].	10
Tabela 2.1 - Temperaturas de calcinação dos catalisadores [17].	13
Tabela 3.1 – Resultados dos ensaios de despolimerização não catalítica.	19
Tabela 3.2 – Caracterização textural, química e física dos catalisadores C1 - C6 [17]. Área específica de BET (A_{BET}), volume poroso (V_{poroso}), volume microporoso (V_{mic}), área de mesoporos (A_{mes}), tamanho da célula unitária (a_0).	21
Tabela 3.3 – PZC e características texturais dos catalisadores. Área específica de BET (A_{BET}), área de microporos (A_{mic}), volume microporoso (V_{mic}), área de mesoporos (A_{mes}), diâmetro médio dos poros (D).	22
Tabela 3.4 - Resultados obtidos no estudo catalítico I.	23
Tabela 3.5 - Resultados dos ensaios de despolimerização do PMMA puro na presença do catalisador C5 submetido a diferentes pré-tratamentos.	28
Tabela 3.6 – Resultados dos ensaios de despolimerização do PMMA puro efectuados a 320°C, 300°C e 280°C na presença do catalisador C5.	30
Tabela 3.7 – Resultados obtidos no estudo catalítico III.	32
Tabela 3.8 - Quantidade de coque formado durante o estudo catalítico III e temperatura de regeneração dos catalisadores.	40
Tabela 3.9 – Resultados dos ensaios não catalíticos efectuados na presença de ar.	42
Tabela 3.10 - Resultados dos ensaios catalíticos de despolimerização do PMMA puro e usado efectuados na presença de ar.	45
Tabela A 1 - Caudal de ar associado a cada posição da esfera prateada do rotâmetro.	57

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Estrutura molecular do PMMA.....	3
Figura 1.2 - Esquema da estrutura do zeólito Y. Os vértices representam os átomos Si ou Al e as arestas representam pontes de oxigénio [11].....	6
Figura 1.3 - Configuração dos centros ácidos dos zeólitos [8].	7
Figura 2.1 - Representação esquemática da calcinação 3.....	13
Figura 2.2 - Reactor, cromatógrafo e computador de aquisição de dados.	14
Figura 2.3 - Válvulas de gases, caudalímetro e forno.	14
Figura 2.4 - Controladores de temperatura e linha de alimentação ao cromatógrafo envolvida com uma fita eléctrica.	15
Figura 2.5 - Vista global da instalação e rotâmetro.	15
Figura 3.1 - Termogramas de decomposição térmica do PMMA puro e usado [18].	18
Figura 3.2 - Curvas cinéticas resultantes dos ensaios de despolimerização não catalítica.	20
Figura 3.3 - Selectividade para o MMA no segundo ensaio de despolimerização térmica do polímero usado.	20
Figura 3.4 - Curvas cinéticas dos ensaios efectuados no estudo catalítico I com o polímero puro.	25
Figura 3.5 - Curvas cinéticas dos ensaios efectuados no estudo catalítico I com o polímero usado.....	25
Figura 3.6 - Velocidades iniciais dos ensaios cinéticos efectuados no estudo catalítico I.	26
Figura 3.7 - Selectividades para o monómero obtidas nos ensaios efectuados no estudo catalítico I com o polímero puro.....	27
Figura 3.8 - Selectividades para o monómero obtidas nos ensaios efectuados no estudo catalítico I com o polímero usado.	27
Figura 3.9 - Curvas cinéticas do estudo efectuado com PMMA puro e com o catalisador C5 submetido a diferentes pré-tratamentos.	29
Figura 3.10 – Selectividade para o monómero obtida nos ensaios efectuado com PMMA puro e com o catalisador C5 submetido a diferentes pré-tratamentos.	30

Figura 3.11 - Curvas cinéticas dos ensaios efectuados a diferentes temperaturas com polímero puro e o catalisador C5.....	31
Figura 3.12 – Selectividade do catalisador C5 para o monómero nos ensaios cinéticos de despolimerização catalítica do polímero puro efectuados a 320°C.	32
Figura 3.13 - Conversões obtidas nos estudos catalíticos I e III efectuados com os catalisadores C7 e E-C7.....	33
Figura 3.14 - Comparação dos valores de conversão obtidos nos estudos catalíticos I e III para ensaios efectuados com o polímero puro utilizando os catalisadores C1, C2, C3, C4, C5 e C6.....	34
Figura 3.15 - Comparação dos valores de conversão obtidos nos estudos catalíticos I e III para ensaios efectuados com o polímero usado utilizando os catalisadores C1, C2, C3, C4, C5 e C6.....	34
Figura 3.16 - Curvas cinéticas dos ensaios efectuados no estudo catalítico III com o polímero puro e com os catalisadores (a) C1, C2, C3, C4, C5, C6 (b) C7 e E-C7.	35
Figura 3.17 - Curvas cinéticas dos ensaios efectuados no estudo catalítico III com o polímero usado e com os catalisadores (a) C1, C2, C3, C4, C5, C6 (b) C7 e E-C7.....	36
Figura 3.18 - Comparação das velocidades iniciais obtidas nos estudos catalíticos I e III para os polímeros (a) puro e (b) usado.	37
Figura 3.19 - Selectividade para o monómero obtida nos ensaios efectuados no estudo catalítico III com o polímero (a) puro e (b) usado.	38
Figura 3.20 - Curvas de TG e DTG das amostras com os catalisadores C1, C2 e C3 após a realização do estudo catalítico III.	39
Figura 3.21 - Curvas de TG e DTG das amostras com os catalisadores C4, C5 e C6 após a realização do estudo catalítico III.	39
Figura 3.22 - Curvas de TG e DTG das amostras com os catalisadores C7 e E-C7 após a realização do estudo catalítico III.....	40
Figura 3.23 - Curvas cinética dos ensaios de despolimerização não catalítica do PMMA puro e usado efectuados a 320°C, na presença de ar.....	42
Figura 3.24 - Curvas cinéticas resultantes dos ensaios não catalíticos efectuados na ausência e na presença de ar.....	43

Figura 3.25 - Selectividade para monómero obtida nos ensaios de despolimerização térmica dos polímeros puro e usado, efectuados a 320°C, na presença de ar.	44
Figura 3.26 - Curvas cinéticas dos ensaios efectuados na presença e ausência de ar com o PMMA puro e os catalisadores C1, C5, C6.	46
Figura 3.27 - Curvas cinéticas dos ensaios efectuados na presença e ausência de ar com o PMMA puro e os catalisadores C7 e E-C7.	46
Figura 3.28 - Curvas cinéticas dos ensaios efectuados na presença e ausência de ar com o PMMA usado e os catalisadores C1, C5, C6, C7 e E-C7.	47
Figura 3.29 - Comparação das conversões obtidas ao fim de 467 minutos nos ensaios efectuados na presença e ausência de ar com o PMMA puro e os catalisadores C1, C5, C6, C7 e E-C7.	48
Figura 3.30 - Comparação das conversões obtidas ao fim de 701 minutos nos ensaios efectuados na presença e ausência de ar com o PMMA usado e os catalisadores C1, C5, C6, C7 e E-C7.	48
Figura 3.31 - Curvas cinéticas dos ensaios efectuados na presença de ar com o PMMA puro e os catalisadores C1, C5, C6, C7 e E-C7.	49
Figura 3.32 - Curvas cinéticas dos ensaios efectuados na presença de ar com o PMMA usado e os catalisadores C1, C5, C6, C7 e E-C7.	49
Figura 3.33 - Comparação das velocidades iniciais obtidas nos ensaios efectuados na presença e ausência de ar com o PMMA puro e os catalisadores C1, C5, C6, C7 e E-C7.	50
Figura 3.34 - Comparação das velocidades iniciais obtidas nos ensaios efectuados na presença e ausência de ar com o PMMA usado e os catalisadores C1, C5, C6, C7 e E-C7.	50
Figura B 1 - Isotérmica de adsorção do catalisador C1.	57
Figura B 2 - Isotérmica de adsorção do catalisador C2.	57
Figura B 3 - Isotérmica de adsorção do catalisador C3.	58
Figura B 4 - Isotérmica de adsorção do catalisador C4.	58
Figura B 5 - Isotérmica de adsorção do catalisador C5.	58
Figura B 6 - Isotérmica de adsorção do catalisador C6.	59
Figura B 7 - Isotérmica de adsorção do catalisador C7.	59
Figura B 8 - Isotérmica de adsorção do catalisador E-C7.	59
Figura C 1 - Distribuição do tamanho de poros do catalisador C1.	60

Figura C 2 - Distribuição do tamanho de poros do catalisador C2.	60
Figura C 3 - Distribuição do tamanho de poros do catalisador C3.	60
Figura C 4 - Distribuição do tamanho de poros do catalisador C4.	61
Figura C 5 - Distribuição do tamanho de poros do catalisador C5.	61
Figura C 6 - Distribuição do tamanho de poros do catalisador C6.	61
Figura C 7 - Distribuição do tamanho de poros do catalisador C7.	62
Figura C 8 - Distribuição do tamanho de poros do catalisador E-C7.....	62
Figura D 1 - Cromatograma de um ensaio de despolimerização não catalítica do PMMA puro.	63
Figura D 2 - Cromatograma de um ensaio catalítico efectuado no estudo catalítico III com o polímero puro e o catalisador C6. A – ácido metacrílico. ...	63
Figura D 3 - Cromatograma de um ensaio catalítico efectuado no estudo catalítico III com o polímero usado e o catalisador C6. A – ácido metacrílico; B – ácido acrílico.	63
Figura E 1 - Caudal molar de MMA em função do tempo.....	64
Figura E 2 - Curva cumulativa do n.º de moles de MMA libertado em função do tempo.	65
Figura E 3 - Conversão em função do tempo.	66

1. Enquadramento Teórico

1.1. Introdução

Nas últimas décadas, os materiais plásticos tornaram-se essenciais devido às numerosas aplicações, o que provocou um aumento acentuado do seu consumo [1]. Estima-se que o consumo mundial de plásticos em 1950 foi de 5 milhões de toneladas, aumentando para 245 milhões de toneladas em 2006 [2].

Estes elevados níveis de consumo são acompanhados pela geração de grandes quantidades de resíduos plásticos, que tradicionalmente são depositados em aterros, incinerados com vista à obtenção de energia eléctrica e calorífica ou reciclados mecanicamente [1]. Em 2006, a Europa produziu 23 milhões de toneladas de resíduos plásticos dos quais 11,5 milhões de toneladas foram colocados em aterros, 7 milhões de toneladas foram convertidos em energia e 4,5 milhões de toneladas sofreram reciclagem mecânica [2].

Os aterros apresentam baixos custos de implementação e operação, no entanto, são necessárias áreas cada vez maiores para acumulação das enormes quantidades de resíduos plásticos não biodegradáveis. A reciclagem mecânica é limitada devido ao baixo valor comercial dos produtos reciclados em relação aos produtos virgens, mais atractivos para o consumidor. Por outro lado, a recuperação de energia por incineração, embora sendo um processo de tratamento de resíduos eficiente, apresenta desvantagens a nível ambiental e de saúde pública devido à emissão de substâncias tóxicas, tais como dioxinas, furanos, gases ácidos e metais pesados. Como consequência destas desvantagens, a reciclagem química é um processo alternativo potencialmente interessante, baseado na conversão de resíduos plásticos em produtos químicos de valor acrescentado.

A pirólise é um processo de reciclagem química que consiste na quebra (*cracking*) das cadeias moleculares constituintes do polímero por acção do calor e na ausência de oxigénio [1]. Este processo quando aplicado aos

resíduos plásticos dos polímeros de maior consumo, as poliolefinas, polietileno e polipropileno, ou a misturas de resíduos plásticos dá origem a uma mistura de hidrocarbonetos líquidos que podem ser usados como combustíveis. A situação é diferente no caso do poliestireno e do poli(metacrilato de metilo) (PMMA), que se decompõem no monómero puro a partir do qual foram obtidos, ou seja, sofrem despolimerização [3, 4].

Tendo em conta que o preço do PMMA é relativamente elevado quando comparado com outros polímeros de elevado consumo, é do maior interesse obter por despolimerização o seu monómero, para posterior utilização como matéria-prima. Por outro lado, a despolimerização do PMMA é muito selectiva sendo possível recuperar 97% do monómero, o que torna este processo economicamente viável [4, 5].

Porém, a pirólise como é efectuada a temperaturas relativamente elevadas, geralmente acima dos 400°C, é um processo dispendioso. A utilização de catalisadores permite reduzir a temperatura do processo, com a inerente diminuição dos custos energéticos. Com a selecção adequada do catalisador e das condições de operação, também é possível optimizar a distribuição de produtos [1].

Os catalisadores geralmente utilizados na pirólise catalítica são sólidos ácidos tais como zeólitos, argilas pilarizadas, sílicas aluminas amorfas e materiais mesoporosos MCM. No entanto, estes catalisadores são bastante caros, têm um tempo de vida útil curto e são difíceis de reciclar, pelo que aumentam os custos do processo [1].

Nos últimos anos, vários investigadores realizaram trabalhos em que são utilizados catalisadores industriais de *cracking* catalítico, FCC (*Fluid Catalytic Cracking*) frescos e também catalisadores já desactivados, mas que ainda apresentam uma considerável actividade catalítica noutros processos. Estes catalisadores podem ser usados na pirólise catalítica de polímeros porque incluem na sua composição zeólitos, que devido à sua acidez e selectividade de forma, são muito selectivos no processo de *cracking* [1].

O objectivo desta tese é o estudo do efeito de catalisadores industriais de FCC na despolimerização de PMMA puro, isto é, livre de aditivos

(plastificantes, antioxidantes, pigmentos, entre outros) e de resíduos de PMMA provenientes da reciclagem de vidros e partes ópticas de automóveis.

1.2. Estrutura, propriedades e aplicações do Poli(metacrilato de metilo)

O poli(metacrilato de metilo), usualmente designado por vidro acrílico ou simplesmente acrílico, é um termoplástico, que se obtém pela polimerização radicalar do monómero metacrilato de metilo (MMA) [5].

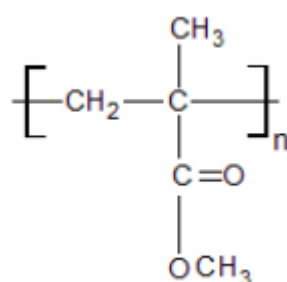


Figura 1.1 - Estrutura molecular do PMMA.

Este polímero é amorfo, rígido, transparente, incolor e muito resistente às condições climáticas e a agentes químicos. O PMMA é um excelente substituto do vidro porque apresenta uma densidade que é cerca de metade da densidade do vidro (1,19 g/cm³); apresenta maior resistência ao impacto do que o vidro; pode ser moldado por aquecimento a temperaturas relativamente baixas (cerca de 100°C) e é mais transparente que o vidro à luz visível [5].

O PMMA é utilizado no fabrico de: faróis e piscas para automóveis, aquários, mobiliário, painéis para anúncios de publicidade, sinais de trânsito, banheiras e chuveiros, óculos, lentes de contacto, entre outros objectos. Na medicina é utilizado para produzir próteses ósseas e próteses dentárias. É também uma matéria-prima para fabricar tintas acrílicas, resinas usadas em revestimento de superfícies e resinas de troca iónica [5].

1.3. *Cracking* Catalítico

O processo de *cracking* catalítico, também chamado FCC, é um dos processos de refinação do petróleo, que visa a conversão de hidrocarbonetos de cadeia longa em produtos mais leves e, portanto, mais valorizáveis, dado constituírem bases para a produção de combustíveis. Este processo é realizado a temperaturas relativamente elevadas (tipicamente entre 480-550°C) e a pressões próximas da atmosférica na presença de um catalisador ácido [7].

Os catalisadores de FCC desactivam rapidamente (numa escala de tempo da ordem dos segundos) devido à formação de coque, sendo por isso, necessária a sua regeneração. A regeneração faz-se por combustão do coque em ar a temperatura elevada (680-750°C), formando-se H_2O , CO , CO_2 , SO_x e NO_x . No entanto, como este processo não é completo, existe sempre uma pequena percentagem de coque no catalisador regenerado, que faz com que a sua actividade seja ligeiramente inferior à do catalisador fresco [7].

As condições severas de reacção e sobretudo de regeneração provocam um envelhecimento rápido dos catalisadores, pelo que, é necessário introduzir regularmente catalisador fresco no reactor. Assim, as reacções de *cracking* são catalisadas por uma mistura de partículas de catalisador bastante “jovens” (com baixo teor de contaminantes e alta actividade) e partículas de catalisador mais “antigas” (alto teor de contaminantes e baixa actividade) que provêm do regenerador. A esta mistura de catalisadores dá-se o nome de catalisador de equilíbrio (*E-cat*). Quando o processo de regeneração não é possível, ou não é economicamente viável, o catalisador de equilíbrio pode ser utilizado para outra aplicação [7].

A quantidade de catalisador fresco necessária para que se mantenha a actividade corresponde a cerca de 1400 toneladas por dia para 350 unidades de FCC em todo o mundo, o que torna o processo de FCC o mercado mais importante para a indústria de produção de catalisadores [7].

1.4. Catalisadores de *Cracking* Catalítico

1.4.1. Estrutura

Os catalisadores de FCC apresentam-se sob a forma de microesferas com um tamanho médio de partícula da ordem dos 60 μm . Os principais constituintes destes catalisadores são um zeólito Y (5-40%), uma matriz activa, uma matriz inerte e um ligante que estabelece a ligação entre os diferentes elementos [8, 9].

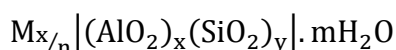
Estes catalisadores também podem conter aditivos, tais como: zeólito ZSM5 que permite aumentar o índice de octano da gasolina e a formação de olefinas leves; metais nobres que eliminam a emissão de CO; óxidos metálicos que reduzem as emissões de SO_2 , entre outros. Estes “aditivos” são introduzidos no catalisador durante a preparação ou disponibilizados separadamente [8].

1.4.2. Zeólito Y

Os zeólitos são aluminossilicatos cristalinos que apresentam uma estrutura com poros de dimensões bem definidas, que limitam o tamanho e a forma das moléculas que podem penetrar no seu interior, ou seja, apresentam selectividade de forma [10].

A estrutura dos zeólitos é constituída por átomos de Si e Al ligados entre si por pontes de oxigénio. Cada átomo de Si e Al está contido num tetraedro, com quatro átomos de oxigénio nos vértices, ou seja, um zeólito é composto por tetraedros SiO_4 e AlO_4^- [8, 10].

A fórmula química dos zeólitos é do tipo:



Onde n é a valência do catião M, m é o número de moléculas de água por célula unitária, x e y são o número total de AlO_2 e SiO_2 por célula unitária, respectivamente.

As cargas negativas dos tetraedros AlO_4^- são compensadas por cátions, geralmente metais alcalinos, que podem, por permuta iónica, ser substituídos por outros cátions [8, 10].

A forma como os tetraedros se ligam entre si origina uma multiplicidade de arranjos. O zeólito Y apresenta uma estrutura tridimensional do tipo faujasite, na qual é possível identificar duas unidades estruturais básicas, a cavidade sodalite e os duplos prismas hexagonais. A combinação destas estruturas resulta na formação da célula unitária que, por repetição, gera a rede cristalina do zeólito Y [8].

A figura 1.2 apresenta uma vista em corte da estrutura faujasite, com destaque para a supercavidade central formada pelas unidades estruturais básicas. A cavidade sodalite e a supercavidade apresentam um diâmetro interno de, respectivamente, 7,4Å e 13Å [8].

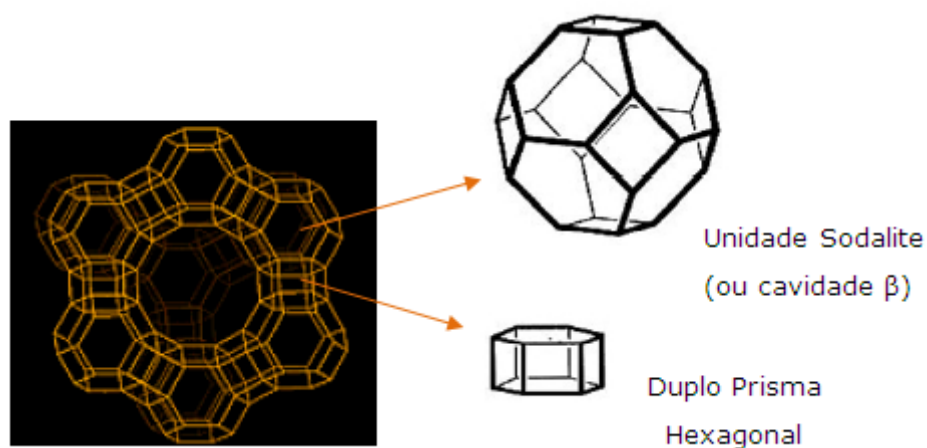


Figura 1.2 - Esquema da estrutura do zeólito Y. Os vértices representam os átomos Si ou Al e as arestas representam pontes de oxigênio [11].

Uma grande parte das aplicações industriais dos zeólitos envolve reacções de catálise ácida, nomeadamente o *cracking*. A capacidade dos zeólitos actuarem como catalisadores ácidos deve-se aos centros protónicos. Assim, a sua actividade depende do número, localização (acessibilidade) e força dos centros protónicos [8].

O zeólito Y é inicialmente sintetizado na forma sódica, NaY. A sua forma ácida resulta de um tratamento pós-síntese, que compreende a permuta dos cátions sódio por prótons (via cátions NH_4^+) e/ou cátions de terras raras (RE^{3+}) [8].

A capacidade destes zeólitos actuarem como catalisadores ácidos deve-se aos centros ácidos de Brönsted, formados pelos grupos hidroxilo em ponte, Al(OH)Si. Os centros de Lewis, apesar de não intervirem directamente na reacção, podem aumentar a força ácida de centros protónicos vizinhos [8].

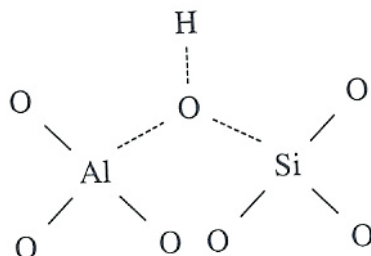
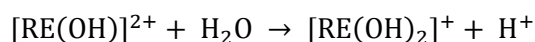
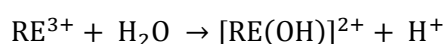


Figura 1.3 - Configuração dos centros ácidos dos zeólitos [8].

O número total de centros protónicos é igual ao número de átomos de alumínio da estrutura zeolítica [8].

A adição de terras raras aumenta a estabilidade térmica e hidrotérmica do zeólito devido à formação de ligações de coordenação entre os catiões de terras raras e os átomos de oxigénio, que evitam a desaluminação da estrutura. Além disso, as terras raras aumentam a actividade do zeólito, pois apesar de cada catião substituir três hidrogénios, formam-se centros de Brönsted mais fortes, que resultam da hidrólise parcial dos catiões trivalentes de terras raras [8, 12]:



1.4.3. Matriz e Ligante

A matriz fornece uma estrutura porosa adequada à difusão dos hidrocarbonetos e permite a diluição das partículas de catalisador. Esta é composta por uma fracção cataliticamente activa constituída por alumina e uma fracção inerte constituída por uma argila, o caulino [8, 9].

A fracção activa da matriz é de particular importância no *cracking* de moléculas de hidrocarbonetos pesados, que se difundem mais facilmente na estrutura aberta da matriz do que nos poros do zeólito. Sendo assim, as

moléculas maiores podem sofrer um *pré-cracking* na estrutura da matriz, transformando-se em moléculas mais pequenas que, por fim, reagem nos poros do zeólito. A matriz activa é ainda importante dada a sua capacidade de reter metais que entram na composição da alimentação (vanádio e níquel) e que são venenos para os zeólitos [8, 9].

O ligante (sílica ou sílica-alumina) e a matriz conferem resistência ao atrito, aumentam a resistência física e melhoram as propriedades térmicas do catalisador, permitindo a sua utilização e regeneração a nível industrial [8, 9].

1.4.4. Desactivação

A principal causa de desactivação temporária dos catalisadores zeolíticos, de um modo geral, e dos catalisadores de FCC, em particular, é a formação e eliminação de coque [7, 12].

O coque pode envenenar os centros activos ou bloquear o acesso dos reagentes aos centros activos. A velocidade de formação de coque e de desactivação do catalisador dependem da estrutura porosa, acidez e selectividade de forma do catalisador [7].

O zeólito Y possui uma velocidade de formação de coque elevada devido às suas grandes cavidades (pois não existem impedimentos esteroquímicos à formação de coque) e uma velocidade de desactivação média, pois embora haja uma grande formação de coque continua a haver acesso das moléculas aos centros activos devido à sua estrutura tridimensional. Relativamente à acidez, quanto mais ácido for o zeólito mais acentuada é a formação de coque [10].

A eliminação do coque, pelo facto de ser realizada a uma temperatura elevada e na presença de vapor de água, conduz à desaluminação e degradação da estrutura zeolítica e pode ainda provocar a sinterização dos metais suportados no zeólito. A desaluminação dos zeólitos diminui de forma considerável a actividade dos catalisadores e modifica a sua selectividade. Estes efeitos são tanto mais pronunciados quanto mais elevada for a

temperatura e a concentração em água. Uma desaluminação em larga escala pode mesmo levar ao colapso da estrutura zeolítica [7, 8, 12].

Outras causas de desactivação dos catalisadores de FCC são a adsorção de compostos básicos nos centros ácidos e a deposição de metais na superfície do catalisador. Os compostos básicos, tais como o azoto, são capazes de se adsorver nos centros ácidos, causando uma desactivação temporária, por redução da densidade de centros ácidos e alteração da selectividade do catalisador. Os metais, nomeadamente V, Ni, Na e Fe presentes na carga da unidade de FCC, actuam como venenos, diminuindo o número de centros activos acessíveis às moléculas, destruindo a estrutura do zeólito ou favorecendo a formação de coque. O níquel, uma vez depositado no catalisador, apresenta baixa mobilidade e o seu efeito principal é o aumento da formação de coque. O vanádio e o sódio apresentam mobilidade intrapartículas e interpartículas do catalisador. O sódio interage preferencialmente com a fase de alumina e tende a migrar para as partículas mais jovens em função do maior número de centros ácidos disponíveis [7, 8, 9, 12].

1.5. Despolimerização Térmica do PMMA

A despolimerização térmica do PMMA tem sido objecto de inúmeras publicações científicas [3, 5, 13, 14]. No entanto, é de salientar o trabalho desenvolvido por Kaminsky e seus colaboradores, na Universidade de Hamburgo. Este grupo tem realizado estudos, em regime contínuo, da despolimerização térmica não catalítica e catalítica de resíduos de vários tipos de polímeros, em reactores de leito fluidizado à escala laboratorial (300-3000 g/h) e à escala piloto (30-70 kg/h) [4, 14]. A utilização de catalisadores de FCC frescos e usados na despolimerização de polietileno e poliestireno diminui significativamente a temperatura de *cracking* e a selectividade para o monómero [15].

No que diz respeito à despolimerização do PMMA este grupo realizou estudos num reactor de leito fluidizado e num banho de metal fundido. A despolimerização do PMMA num banho de metal fundido consiste em

promover o contacto entre o polímero e o metal líquido a uma temperatura entre 400 e 700°C num ambiente inerte, seguido da condensação dos vapores formados e recuperação subsequente do monómero. Neste processo o monómero fica contaminado com pequenas quantidades de metal, difíceis de remover, diminuindo assim a margem de produtos comerciais para os quais o monómero recuperado é aceitável. Por outro lado, a necessidade de manter o banho a temperatura elevadas para assegurar a existência de elevadas taxas de transferência de calor torna este processo energeticamente dispendioso [4, 14].

Os processos em leito fluidizado são ecológicos, proporcionam elevadas taxas de transferência de calor e temperaturas uniformes. Por outro lado, enquanto nos processos que utilizam metais fundidos são necessários tempos de permanência de alguns minutos para se obter um bom rendimento em monómero, nos processos em leito fluidizado os tempos de residência do monómero no reactor é curto (entre 1 a 5 segundos), o que evita a sua degradação em produtos indesejáveis [4].

Estudos realizados por Kaminsky e seus colaboradores com PMMA puro e resíduos de PMMA provenientes dos faróis de automóveis a 450, 490 e 590°C, num reactor de leito fluidizado à escala laboratorial, para períodos de reacção entre 0,8 e 1,2 segundos, demonstram que o aumento da temperatura conduz a uma diminuição da quantidade de monómero obtida e a um aumento da fracção gasosa, uma vez que, os melhores resultados, 97% de rendimento em monómero, foram obtidos à temperatura mais baixa [4].

Tabela 1.1 - Resultados obtidos por Kaminsky para a pirólise do PMMA (% mássica) [4].

Produtos	PMMA puro			Resíduos PMMA
	450°C	490°C	590°C	490°C
Gás	0,37	2,63	42,46	7,36
Líquido (MMA)	98,48 (97,16)	97,08 (95,48)	57,27 (54,88)	92,13 (90,99)
Coque	0,15	0,29	0,27	0,51

Na fracção gasosa obtiveram metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, eteno e propeno. A fracção líquida contém, para além do monómero, pequenas quantidades de isobutirato de metilo, acrilato de metilo e metanol como produtos secundários [4].

É de realçar a conversão mais baixa obtida com o PMMA usado em relação ao PMMA puro para o ensaio realizado à mesma temperatura.

1.6. Mecanismos de despolimerização do PMMA

A degradação térmica não catalítica do PMMA é um processo radicalar, que consiste em três etapas distintas, nomeadamente, a iniciação, despropagação e terminação. Na etapa de iniciação formam-se dois radicais, devido à cisão da estrutura do polímero, que sofrem posteriormente reacções de degradação. A última etapa, que consiste na recombinação de dois radicais, pode não existir se o processo de despropagação se prolongar até ao final. Na literatura foram propostos diferentes mecanismos para descrever a degradação dos radicais formados [16].

A degradação dos polímeros na presença de um catalisador ocorre segundo um mecanismo catiónico, similar ao mecanismo de *cracking* catalítico de hidrocarbonetos, através da formação de carbocatiões (intermediários reaccionais), que reagem ao estar em contacto com catalisadores possuindo acidez de Brönsted (centros dadores de protões) ou de Lewis (centros aceitadores de electrões). Note-se que às temperaturas a que ocorre o *cracking* catalítico, também pode ocorrer algum *cracking* térmico [8].

2. Parte Experimental

2.1. Polímeros e catalisadores utilizados

Efectuaram-se ensaios com PMMA puro da Aldrich de massa molecular (M_w) igual a 996 000 g/mol e com resíduos de PMMA, denominado PMMA usado, proveniente da indústria Plásticos do Sado, com M_w da ordem de 1200000 g/mol.

Nos ensaios catalíticos utilizaram-se seis catalisadores frescos fornecidos pela empresa brasileira Petrobras (C1, C2, C3, C4, C5 e C6) e dois catalisadores fornecidos pela Galp (o catalisador fresco C7 e o catalisador de equilíbrio E-C7).

2.2. Descrição dos ensaios efectuados

Este trabalho pode ser dividido em três partes. Na primeira parte realizou-se a despolimerização não catalítica do PMMA puro e do PMMA usado, a 320°C. A segunda parte compreendeu a realização de três estudos catalíticos, que diferem no tratamento térmico em ar (calcinação) aplicado aos catalisadores. Todas as calcinações foram realizadas numa mufla com controlo programado da temperatura. No primeiro estudo realizou-se a despolimerização de ambos os polímeros a 320°C na presença de todos os catalisadores, que foram previamente submetidos a 110°C durante 24 horas (**Calcinação 1**), de forma a eliminar a água e, assim garantir iguais condições de pesagem em todos os ensaios. No segundo estudo catalítico realizou-se a despolimerização do PMMA puro a 320°C, 300°C e 280°C na presença do catalisador C5, que foi submetido à calcinação 1 e a mais dois pré-tratamentos diferentes:

- ❖ **Calcinação 2:** o catalisador é submetido a 250°C durante 3 horas;
- ❖ **Calcinação 3:** o catalisador é aquecido até 250°C, a uma velocidade de 4°C/min, mantendo-se a essa temperatura durante 3 horas, sendo, posteriormente, arrefecido.

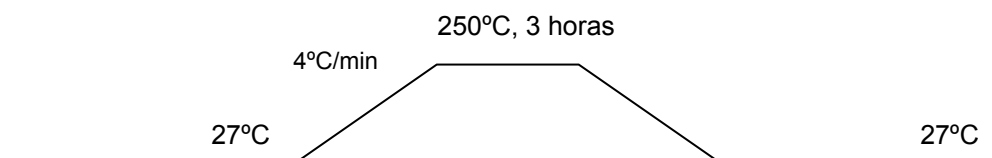


Figura 2.1 - Representação esquemática da calcinação 3.

Posteriormente, realizou-se um terceiro estudo da despolimerização catalítica de ambos os polímeros, depois de submeter todos os catalisadores à calcinação 3, onde estes são aquecidos até à sua temperatura de calcinação (Tabela 2.1). Os catalisadores C7 e E-C7, foram calcinados a 250°C e 500°C, pois desconhece-se a sua temperatura de calcinação.

Tabela 2.1 - Temperaturas de calcinação dos catalisadores [17].

Catalisador	T _{calcinação} (°C)
C1, C2, C3, C4, C5	250
C6	500

Por último realizaram-se ensaios de despolimerização térmica e catalítica com os PMMA puro e usado na presença de ar. Nesta ultima parte apenas se utilizaram os catalisadores C1, C5, C6, C7 e E-C7, que foram submetidos à calcinação 3.

2.3. Descrição da Instalação

A reacção de despolimerização do PMMA foi realizada numa instalação constituída por um reactor de leito fluidizado em sílica, com 200 cm³, em linha com um cromatógrafo gás-líquido *Ceintruments* modelo GC80000 Top, equipado com um detector de ionização de chama, uma válvula pneumática de injeção automática, que injecta o efluente do reactor de 6,15 minutos em 6,15 minutos e, uma coluna DB-1, 30m x 0,25 mm da marca Restek que funciona a 60°C. A aquisição dos dados é efectuada num computador ligado ao cromatógrafo através do software Chrom-Card A/D.



Figura 2.2 - Reactor, cromatógrafo e computador de aquisição de dados.

Existem 3 válvulas que controlam a passagem do Hélio, gás de fluidização que, simultaneamente, arrasta os produtos formados no reactor para a válvula de injeção automática do cromatógrafo e ao longo da coluna cromatográfica, e a passagem de ar que acciona a válvula de injeção automática.

O caudal de entrada do hélio no reactor é controlado através de um caudalímetro, e o aquecimento até à temperatura de reacção é assegurado por um forno.



Figura 2.3 - Válvulas de gases, caudalímetro e forno.

A montagem inclui três controladores de temperatura associados a três termopares:

- ❖ Controlador da temperatura da linha de alimentação ao cromatógrafo.
Para evitar condensações de MMA a linha de alimentação é mantida a 120°C (temperatura superior à temperatura de ebulição do MMA, 100°C);
- ❖ Controlador da temperatura do forno;
- ❖ Controlador da temperatura do reactor.

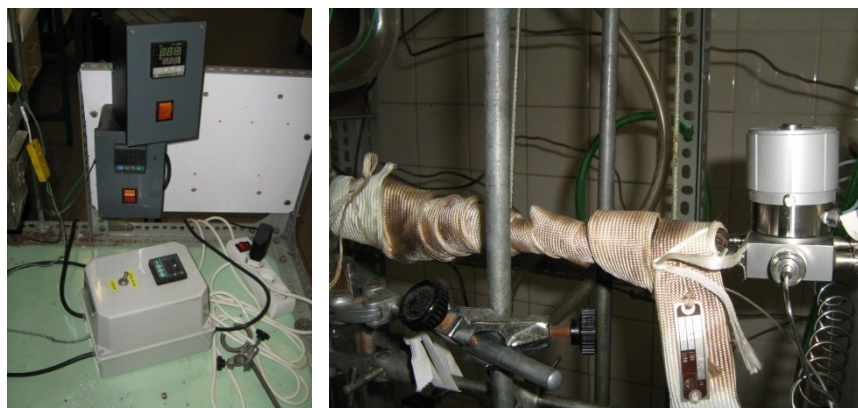


Figura 2.4 - Controladores de temperatura e linha de alimentação ao cromatógrafo envolvida com uma fita eléctrica.

Nos ensaios realizados na presença de ar utilizou-se, para além do equipamento já referido, um rotâmetro que permite controlar o caudal de entrada de ar no reactor.

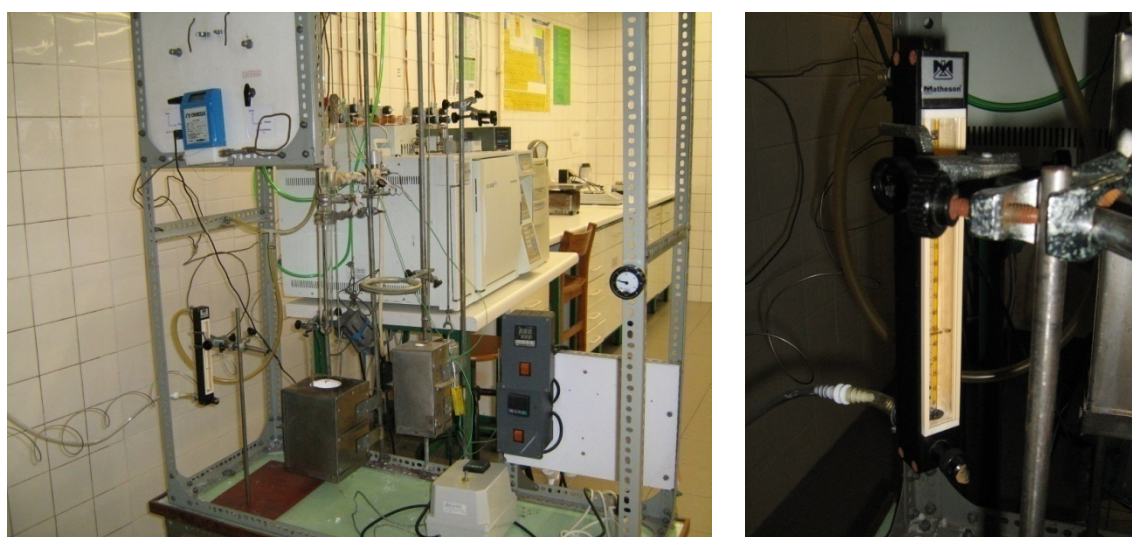


Figura 2.5 - Vista global da instalação e rotâmetro.

2.4. Procedimento Experimental

De seguida descreve-se o procedimento experimental para cada ensaio:

1- Marca-se o reactor 14,5 cm a partir do fundo para garantir, em todos os ensaios, uma temperatura uniforme no interior do reactor (marcação escolhida com base no perfil de temperatura do forno [18]).

- 2- Lubrifica-se o reactor na zona do esmerilado com silicone de alto vácuo, para prevenir a saída de vapores resultantes da despolimerização e do gás de arrastamento, e pesa-se o reactor.
- 3- Pesa-se aproximadamente 1 g de polímero e, no caso dos ensaios catalíticos, 10% (peso) de catalisador. A amostra é posteriormente colocada no reactor.
- 4- Coloca-se o reactor na montagem, abre-se a válvula do Hélio. Nos ensaios realizados na ausência de ar o caudal de Hélio é de 125 ml/min e nos ensaios realizados na presença de ar o caudal de hélio e ar é, respectivamente, 112 ml/min e 13 ml/min (esfera prateada na posição 5 do rotâmetro). O caudal de ar foi determinado através de um fluxímetro de bolha (Anexo A).
- 5- Liga-se o controlador da linha de alimentação e o controlador do forno.
- 6- Quando a temperatura pretendida é atingida desliga-se o forno por breves instantes de forma a se poder elevar o forno e o termopar que se encontra dentro do forno até ao reactor;
- 7- Reveste-se o reactor com lã de rocha para minimizar as perdas de calor.
- 8- Acciona-se o controlador associado ao termopar que está dentro do reactor. Quando o reactor atinge aproximadamente a temperatura da reacção (que é 320°C, para quase todos os ensaios) inicia-se a aquisição de dados no cromatógrafo estabelecendo a ligação que acciona a válvula de injeção automática que funciona a ar.
- 9- Registam-se as temperaturas iniciais e finais do reactor e o caudal de fluxo do gás de arrastamento.
- 10- A análise do efluente do reactor termina quando não se verifica libertação de monómero. Posteriormente, pesa-se o reactor e condiciona-se a coluna cromatográfica a 310°C durante 1 hora, a fim de impedir que algum MMA que tenha ficado adsorvido na coluna possa polimerizar durante os ensaios posteriores.

2.5. Estudos de termogravimetria

Com o intuito de quantificar o coque formado no terceiro estudo catalítico realizaram-se estudos de termogravimetria das amostras residuais, constituídas por catalisador, coque e pequenas quantidades de polímero. Estes estudos foram realizados em atmosfera de ar até aos 600°C, a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.

Para uma visão mais clara a respeito do efeito da temperatura na despolimerização do PMMA puro e usado, utilizaram-se dados de termogravimetria realizados para os mesmos polímeros num estudo anterior. As curvas de termogravimetria foram realizadas no equipamento TGA50 SHIMADZU em atmosfera de azoto até aos 500°C, a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min [18].

2.6. Caracterização dos catalisadores

2.6.1. Determinação da acidez

Para conhecer a acidez global dos catalisadores determinou-se o valor de PZC medindo-se o valor do pH de misturas de 10 ml de água desionizada por grama de catalisador, após 24 horas de agitação.

2.6.2. Caracterização textural

A análise textural dos catalisadores submetidos ao pré-tratamento 3 foi realizada a partir de isotérmicas de adsorção de azoto, a 77K, num instrumento ASAP 2010 V1.01B da Micromeritics. As referidas amostras foram degaseificadas a 150°C durante cerca de 24 horas. Às isotérmicas resultantes (Anexo B) aplicou-se o método de BET para determinar a área específica de BET; o método t para determinar a área de mesoporos e o volume microporoso e o método BJH para determinar a distribuição de tamanho de poros (Anexo C), através da qual se conhece o diâmetro médio dos poros.

3. Resultados e Discussão

3.1. Despolimerização não catalítica

3.1.1. Estudos de termogravimetria

Na figura seguinte encontram-se os termogramas de decomposição térmica do PMMA puro e usado.

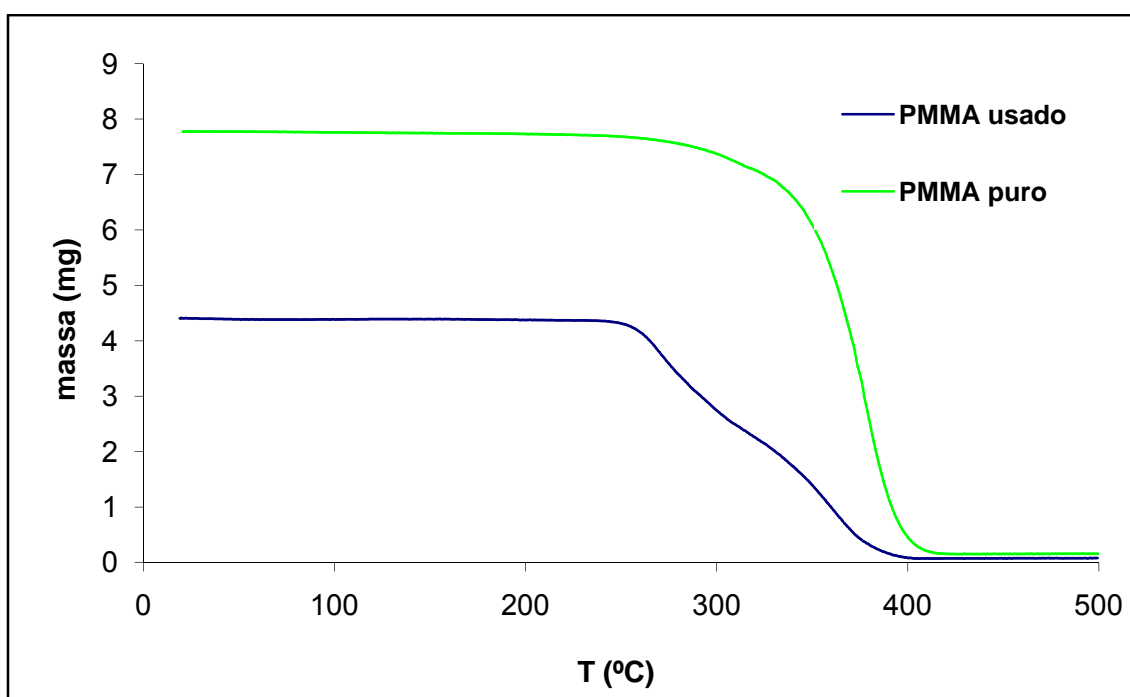


Figura 3.1 - Termogramas de decomposição térmica do PMMA puro e usado [18].

Pela análise dos termogramas verifica-se que os intervalos de decomposição de ambos os polímeros são semelhantes (250°C - 400°C). A degradação do PMMA puro é inicialmente muito lenta, ou seja, existe um período de indução, observando-se despolimerização significativa a partir de 350°C com uma velocidade muito elevada. No caso do polímero usado a decomposição inicia-se a temperatura mais baixa, 250°C, e a sua velocidade inicial é mais elevada, quando comparada com o polímero puro, provavelmente

devido à presença de metais e outros aditivos que podem catalisar a reacção de despolimerização.

Por volta dos 300°C observa-se uma inflexão na curva de termogravimetria do PMMA usado, que indica uma mudança do mecanismo radicalar. Vários autores referem que a despolimerização do PMMA realizada a baixas temperaturas inicia-se pela cisão dos grupos terminais e a elevada temperatura por uma cisão aleatória da cadeia [13, 16].

Aos 320°C, temperatura dos ensaios efectuados, o PMMA usado perde cerca de 49% do seu peso, enquanto, o polímero puro apenas perde 9% da sua massa.

3.1.2. Ensaios isotérmicos

Na tabela 3.1 encontram-se os resultados obtidos para a despolimerização não catalítica do PMMA puro e usado, realizada a 320°C.

Tabela 3.1 – Resultados dos ensaios de despolimerização não catalítica.

PMMA	Ensaio	T média (°C)	Conversão (%)	Tempo ao fim do qual se atingiu a conversão máxima (min)	Velocidade Inicial (mol/min)
Puro	1	320	96,5	947	$1,4 \times 10^{-4}$
	2	321	96,7	812	$1,7 \times 10^{-4}$
Usado	1	321	86,1	996	$3,5 \times 10^{-5}$
	2	321	91,5	1021	$4,8 \times 10^{-5}$

Analisando os resultados obtidos verifica-se que as velocidades iniciais de despolimerização do polímero puro são superiores às do usado, o que sugere que os aditivos presentes nos resíduos de PMMA têm um efeito inibidor na reacção de despolimerização. Para além disso, observa-se que existe reprodutibilidade nos ensaios, uma vez que, nos ensaios realizados com o mesmo polímero, obtiveram-se conversões semelhantes e não existem alterações no comportamento das curvas cinéticas, representadas na Figura 3.2.

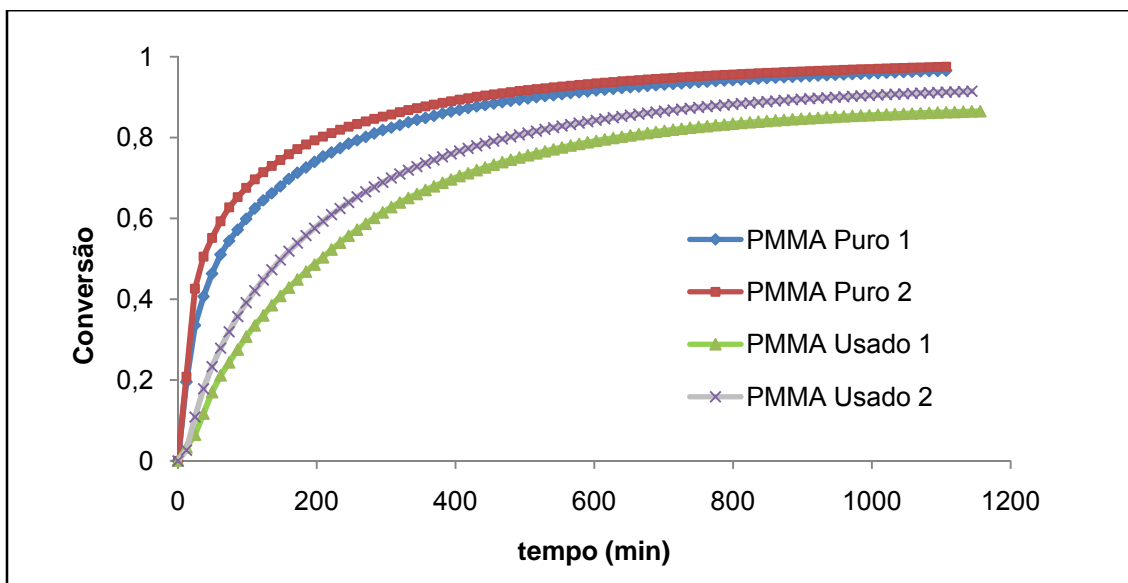


Figura 3.2 - Curvas cinéticas resultantes dos ensaios de despolimerização não catalítica.

Nos ensaios de despolimerização não catalítica do PMMA puro e no primeiro ensaio realizado com o polímero usado apenas se verificou a formação de monómero. No segundo ensaio com o polímero usado, para o qual se obteve uma selectividade para monómero de 99%, formou-se MMA e pequenas quantidades de ácido acrílico. Esta diferença de selectividade nos ensaios com PMMA usado deve-se provavelmente à presença de diferentes aditivos nos dois ensaios, o que traduz uma certa heterogeneidade das amostras de polímero usado. No entanto, a diferença de selectividade é apenas de 1%, o que não é uma diferença significativa.

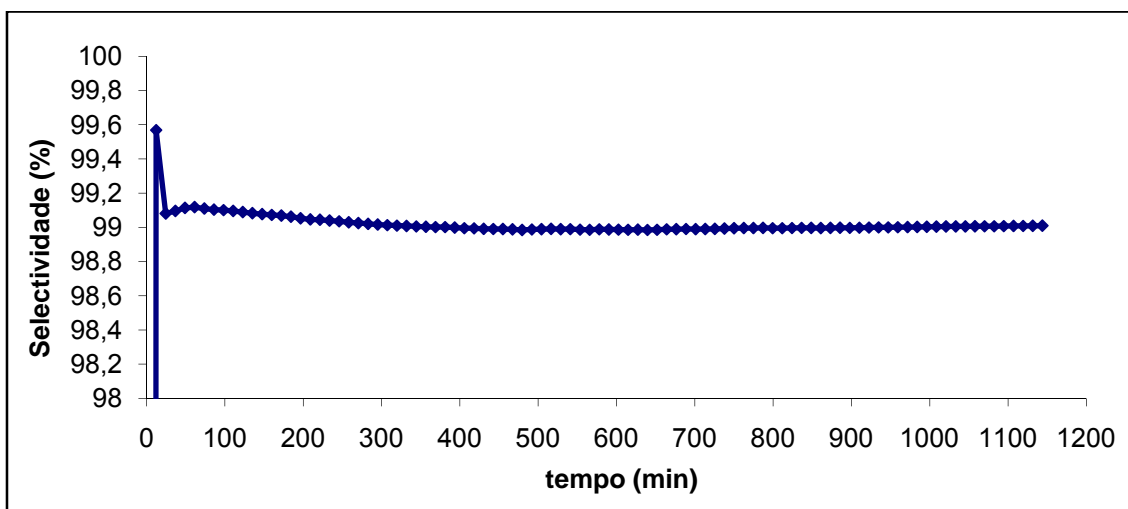


Figura 3.3 - Selectividade para o MMA no segundo ensaio de despolimerização térmica do polímero usado.

3.2. Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores C1, C2, C3, C4, C5 e C6 incluem na sua estrutura 35% de zeólito e 65% de uma matriz composta por alumina, sílica e caulino [17]. Na tabela 3.2 encontram-se as características físicas, químicas e texturais que estes catalisadores apresentavam após a sua preparação.

Tabela 3.2 – Caracterização textural, química e física dos catalisadores C1 - C6 [17]. Área específica de BET (A_{BET}), volume poroso (V_{poroso}), volume microporoso (V_{mic}), área de mesoporos (A_{mes}), tamanho da célula unitária (a_0).

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
RE₂O (%)	0,00	0,00	2,15	2,23	2,18	4,42
Na₂O (%)	1,30	1,00	0,41	1,23	0,70	0,11
A_{BET} (m²/g)	282,00	280,00	276,00	290,00	290,00	260,00
A_{BET}, 788 °C (m²/g)	102,00	136,00	153,00	119,00	137,00	171,00
V_{mic} (cm³/g)	0,1060	0,1049	0,1031	0,1014	0,1030	0,0902
A_{mes} (m²/g)	53,59	54,05	53,50	70,83	68,34	65,46
Índice de Acessibilidade	5,70	8,00	5,80	3,40	3,70	4,20
V_{poroso} (cm³/g)	0,28	0,32	0,34	0,24	0,23	0,24
Densidade (g/cm³)	0,80	0,80	0,78	0,89	0,90	0,89
Acidez Lewis	--	--	--	0,31	0,36	0,43
Acidez Brönsted	--	--	--	0,25	0,23	0,32
a₀ (Å)	24,66	24,66	24,70	24,68	24,70	24,63

Os resultados obtidos para a área de BET indicam que a desactivação hidrotérmica dos catalisadores a 788°C diminui significativamente a área superficial, devido ao colapso de poros pequenos.

A correlação entre a acidez de Brönsted e de Lewis e a quantidade de terras raras incorporadas mostra claramente o aumento da acidez dos catalisadores com este parâmetro.

A tabela 3.3 apresenta a acidez e as características texturais dos catalisadores C1-C7 e E-C7, aproximadamente dez anos após a sua preparação e após serem submetidos à calcinação 3.

Tabela 3.3 – PZC e características texturais dos catalisadores. Área específica de BET (A_{BET}), área de microporos (A_{mic}), volume microporoso (V_{mic}), área de mesoporos (A_{mes}), diâmetro médio dos poros (D).

Catalisador	A_{BET} (m^2/g)	A_{mes} (m^2/g)	A_{mic} (m^2/g)	V_{mic} (cm^3/g)	D (\AA)	pH_{PZC}	Si/Al
C1^(b)	229,4	45,4	184,0	0,0916	26,4	5,71	1,75
C2^(b)	218,1	49,8	168,3	0,0747	26,7	5,71	1,67
C3^(b)	250,6	47,0	203,6	0,0904	24,4	5,85	1,69
C4^(b)	274,8	65,2	209,6	0,0930	24,0	5,82	1,61
C5^(b)	236,6	64,4	172,2	0,0857	26,5	5,97	1,68
C6^(b)	228,5	53,2	175,3	0,0780	25,8	5,88	1,66
C7^(a)	176,6	27,8	148,8	0,0701	29,22	4,73	0,62
C7, 250°C^(b)	199,4	35,6	163,8	0,0728	26,3	--	--
C7, 500°C^(b)	195,3	35,1	160,2	0,0712	27,6	--	--
E-C7^(a)	96,5	31,3	65,2	0,0310	59,77	5,43	0,66
E-C7, 250°C^(b)	98,9	29,8	69,1	0,0307	46,2	--	--
E-C7, 500°C^(b)	105,3	33,3	72,0	0,0320	42,8	--	--

(a) Sem tratamento; (b) Calcinação 3

Analisando as tabelas 3.2 e 3.3 verifica-se que a calcinação 3 provocou uma diminuição da área de BET dos catalisadores, provavelmente devido à rápida evaporação da água, que cria uma elevada pressão nos poros de pequenas dimensões provocando o colapso da estrutura porosa.

As isotérmicas de adsorção-desorção de todos os catalisadores (Anexo B) são do tipo IV, de acordo com a classificação da IUPAC, características de catalisadores mesoporosos.

Os valores de PZC e a razão Si/Al mostram que não existem diferenças significativas na acidez dos catalisadores C1-C6 e que os catalisadores C7 e E-C7 são mais ácidos que os outros.

3.3. Despolimerização catalítica

3.3.1. Estudo Catalítico I

A tabela 3.4 resume os resultados obtidos no estudo catalítico I.

Tabela 3.4 - Resultados obtidos no estudo catalítico I.

Catalisador	T _{média} (°C)		Conversão (%)		Tempo ao fim do qual se atingiu a conversão máxima (min)		Velocidade Inicial (mol.min ⁻¹ .g _{cat} ⁻¹)	
	PMMA puro	PMMA usado	PMMA puro	PMMA usado	PMMA puro	PMMA usado	PMMA puro	PMMA usado
C1	319	316	90,9	81,3	1058	1058	1,3x10 ⁻³	4,1x10 ⁻⁴
C2	322	323	81,0	76,4	1070	996	1,5x10 ⁻³	4,6x10 ⁻⁴
C3	320	315	91,1	70,5	996	1070	1,5x10 ⁻³	3,9x10 ⁻⁴
C4	326	320	84,3	62,6	1033	1119	1,5x10 ⁻³	3,8x10 ⁻⁴
C5	328	329	96	87,8	1009	1070	1,9x10 ⁻³	8,5x10 ⁻⁴
C6	322	319	99,5	96,8	1132	1132	1,7x10 ⁻³	4,5x10 ⁻⁴
C7	323	321	91,3	90,3	959	1021	1,4x10 ⁻³	3,9x10 ⁻⁴
E-C7	320	323	86,3	86,5	1046	1107	9,4x10 ⁻⁴	2,9x10 ⁻⁴

Analisando os resultados verifica-se que, de um modo geral, as velocidades iniciais são dez vezes superiores às obtidas nos ensaios não catalíticos, que foram da ordem de grandeza de 10⁻⁴ e 10⁻⁵ para o polímero puro e usado, respectivamente. Este comportamento sugere que os catalisadores são bastante activos mas devido à formação de coque, observado em todos os ensaios, a sua actividade diminui. Verifica-se, também, que as conversões obtidas com o PMMA puro são superiores às obtidas com o PMMA usado, o que indica que os aditivos têm um efeito inibidor na reacção de despolimerização, tal como acontece nos ensaios de despolimerização térmica. Como excepção, nos ensaios de despolimerização em que se utilizaram os catalisadores C7 e E-C7 não se observa uma diferença significativa nas conversões obtidas para os diferentes polímeros, o que sugere que estes catalisadores não são sensíveis à presença de aditivos.

Os resultados mostram que os valores de conversão mais elevados, para o PMMA puro e o PMMA usado, foram obtidos com os catalisadores C5 e C6, o

que sugere que a conversão aumenta com o aumento das terras raras incorporadas no catalisador, provavelmente devido ao aumento de acidez.

O catalisador C4, embora apresente um elevado teor em terras raras, é um dos piores catalisadores. Este comportamento pode ser explicado pelo elevado teor em Na_2O pois, tal como foi mencionado no enquadramento teórico, o ião sódio reduz o número de centros ácidos acessíveis às moléculas e, consequentemente, reduz a actividade do catalisador.

A reduzida área de BET e a baixa acidez dos catalisadores C1, C2 e C3, quando comparados com os catalisadores C4, C5 e C6, parece ser a consequência dos baixos valores de conversão obtidos com estes catalisadores. Os valores de conversão obtidos com os catalisadores mais ácidos, C7 e E-C7, são semelhantes aos obtidos para os catalisadores C1, C2 e C3, provavelmente porque estes catalisadores não possuem terras raras e apresentam uma área de BET baixa.

As figuras 3.4 e 3.5 ilustram que os ensaios realizados com o catalisador C6 são os únicos que permitem obter conversões superiores às obtidas nos ensaios não catalíticos, o que indica que só este catalisador, que apresenta elevada percentagem de terras raras, é que apresentou um efeito catalítico significativo. Uma possível explicação para este facto é formação de coque, observado em todos os ensaios. Através destas figuras também se observa que todas as curvas referentes ao PMMA puro têm um andamento bastante regular e semelhante nos instantes iniciais, enquanto as curvas referentes ao PMMA usado apresentam andamentos diferentes nos instantes iniciais, provavelmente devido à presença de aditivos.

É importante realçar que todos os artigos científicos sobre pirólise em que se utilizam catalisadores de FCC referem que existe formação de coque [15, 19, 20].

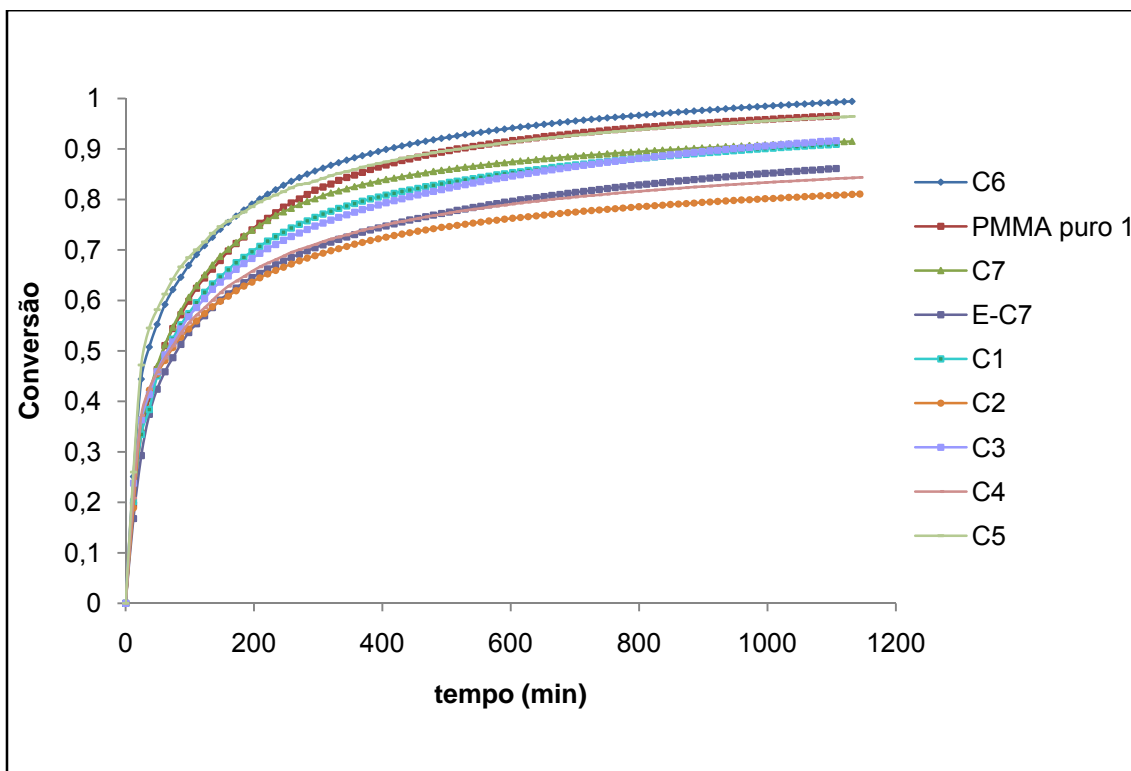


Figura 3.4 - Curvas cinéticas dos ensaios efectuados no estudo catalítico I com o polímero puro.

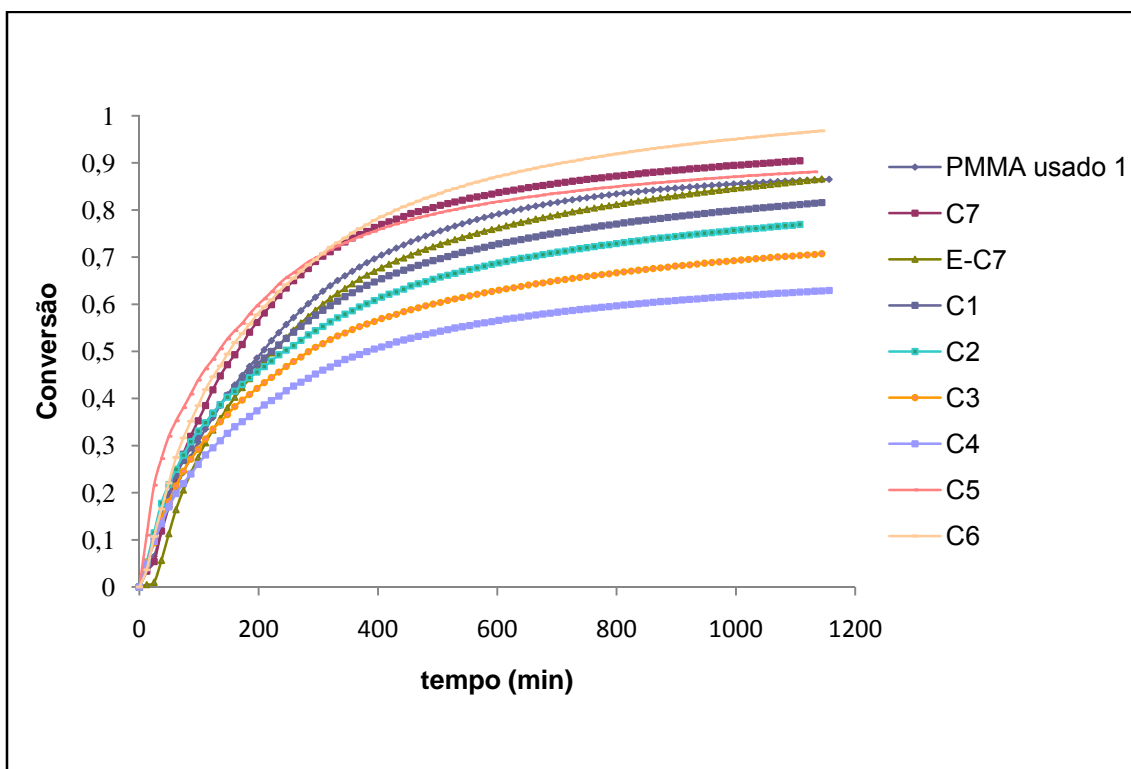


Figura 3.5 - Curvas cinéticas dos ensaios efectuados no estudo catalítico I com o polímero usado.

A figura 3.6 apresenta a actividade de todos os catalisadores, expressa em termos de velocidade inicial.

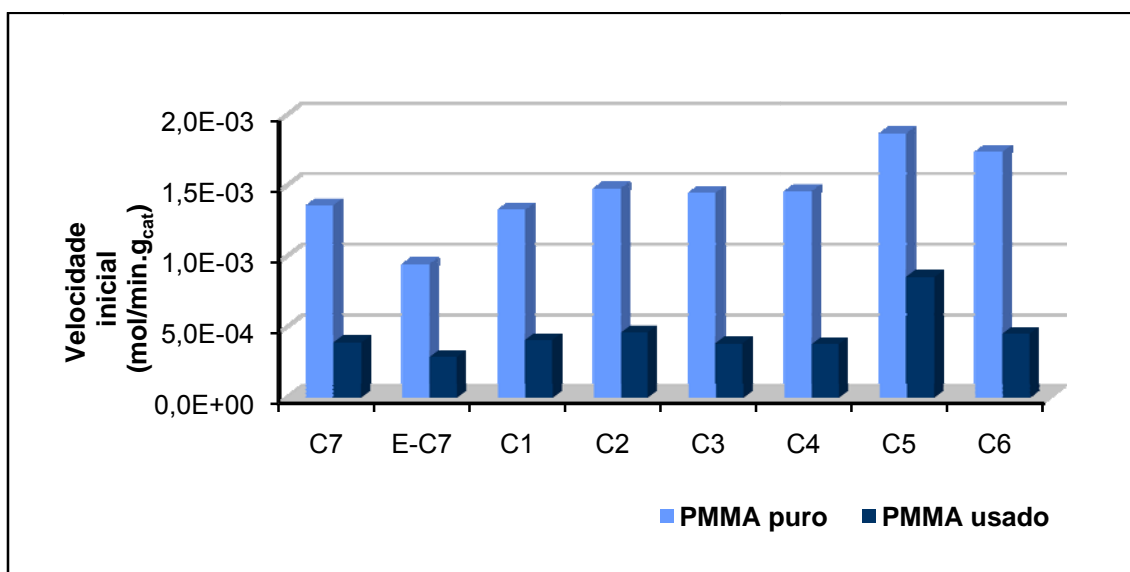


Figura 3.6 - Velocidades iniciais dos ensaios cinéticos efectuados no estudo catalítico I.

Através da figura 3.6 observa-se que as velocidades iniciais da despolimerização catalítica do polímero puro são superiores às obtidas para o polímero usado, o que sugere que os aditivos presentes no PMMA usado inibem a reacção. Curiosamente, no caso do catalisador E-C7 as velocidades iniciais, para ambos os polímeros, são da ordem de grandeza de 10^{-4} , embora no gráfico não pareça.

Verifica-se, para ambos os polímeros, que o catalisador C5 apresenta melhor desempenho catalítico inicial e que o catalisador de equilíbrio apresenta a velocidade inicial mais baixa. No entanto, não se verifica uma correlação entre a velocidade inicial e a conversão obtida, isto é, o catalisador mais activo no instante inicial não é o que permite conversões mais elevadas. Este facto permite concluir que os catalisadores desactivam devido à formação de coque, que foi observado em todos os ensaios.

Nos ensaios efectuados com o polímero puro formou-se maioritariamente monómero, MMA, e pequenas quantidades de ácido metacrílico. Nos ensaios com o polímero usado, para além do monómero, formaram-se pequenas quantidades de ácido acrílico e de ácido metacrílico. Consequentemente, os

ensaios com PMMA usado apresentam selectividades para monómero mais baixas, quando comparados com os ensaios efectuados com o PMMA puro. A variação da selectividade dos catalisadores, para o monómero MMA, ao longo da reacção está representada nas figuras 3.7 e 3.8.

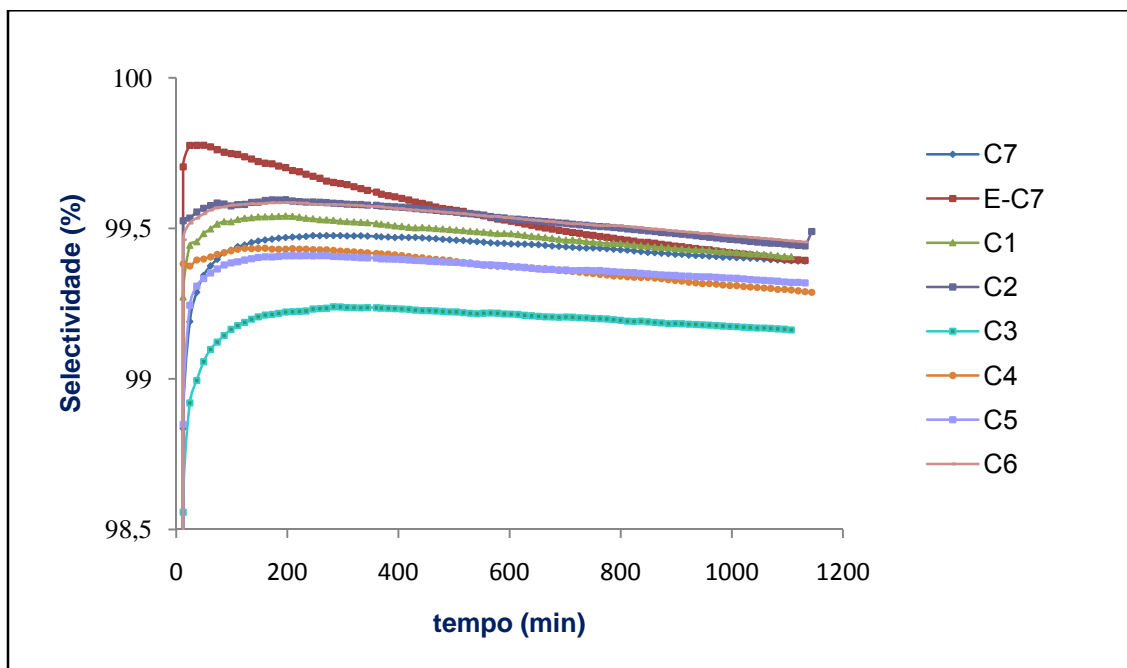


Figura 3.7 - Selectividades para o monómero obtidas nos ensaios efectuados no estudo catalítico I com o polímero puro.

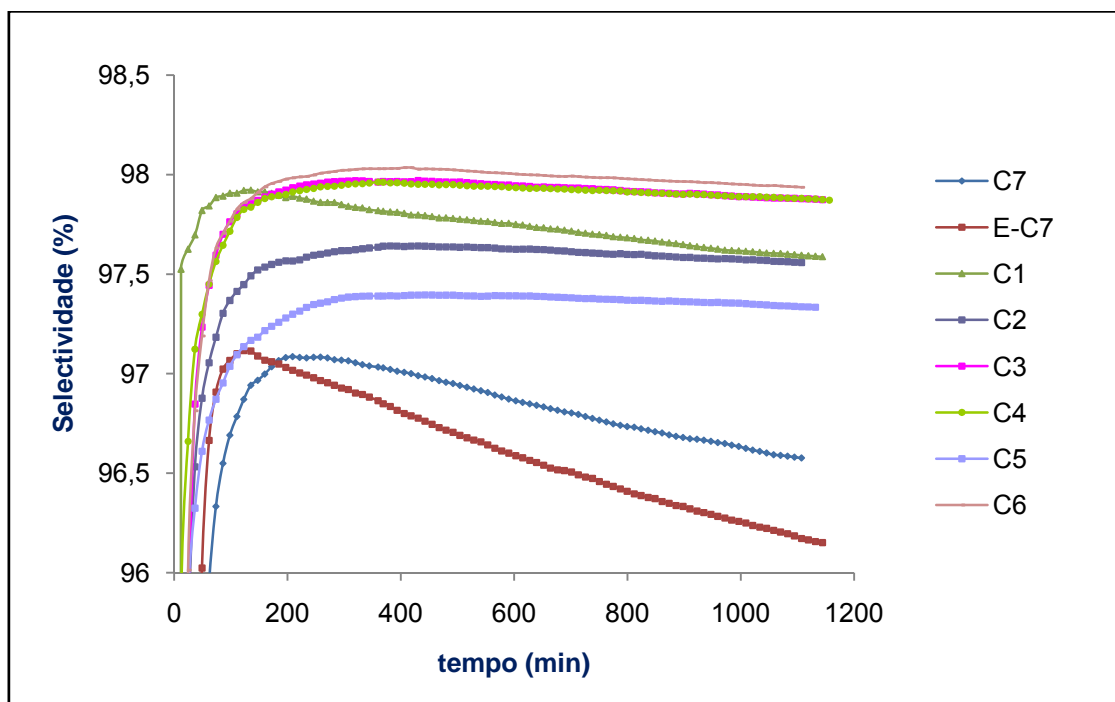


Figura 3.8 - Selectividades para o monómero obtidas nos ensaios efectuados no estudo catalítico I com o polímero usado.

Verifica-se que a selectividade varia entre os 99% e os 100% para os ensaios efectuados com o PMMA puro e entre 96% e 98% nos ensaios efectuados com o PMMA usado. Por outro lado, é possível observar que em todos os ensaios a variação da selectividade ao longo da reacção é de aproximadamente 1%.

3.3.2. Estudo Catalítico II

O estudo catalítico II foi efectuado com o objectivo de estudar a influência de várias calcinações na actividade do catalisador C5 e a influência da temperatura da reacção na conversão e selectividade para monómero. Foi escolhido o catalisador C5 por ter sido um dos melhores no estudo catalítico I. Os resultados obtidos neste estudo encontram-se na tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Resultados dos ensaios de despolimerização do PMMA puro na presença do catalisador C5 submetido a diferentes pré-tratamentos.

Tratamento aplicado	T _{média} (°C)	Conversão (%)	Tempo ao fim do qual se atingiu a conversão máxima (min)	Velocidade Inicial (mol.min ⁻¹ .g _{cat} ⁻¹)
Sem pré-tratamento	325	85,0	996	1,2x10 ⁻³
Calcinação 1	323	96,0	1009	1,9x10 ⁻³
Calcinação 2	320	92,0	1021	1,6x10 ⁻³
Calcinação 3	320	97,0	1095	1,3x10 ⁻³

No ensaio catalítico em que o catalisador não sofre nenhum tratamento foi obtido um valor de conversão mais baixo do que nos restantes ensaios, o que indica que as calcinações promovem a remoção dos compostos orgânicos adsorvidos nos poros dos catalisadores, permitindo uma maior acessibilidade das moléculas aos centros activos e, conseqüentemente uma maior conversão.

Analisando os valores de conversão dos ensaios efectuados com o catalisador submetido às calcinações 1, 2 e 3, verifica-se que o valor de conversão mais baixo foi obtido com a calcinação 2, o que sugere que este pré-tratamento promoveu uma redução significativa da área específica do catalisador. A calcinação 3 não provocou uma redução da área específica tão

significativa como a calcinação 2, provavelmente devido à baixa velocidade de aquecimento, e por isso, obteve-se uma elevada conversão.

As curvas cinéticas representadas na figura 3.9, mostram que as calcinações 1 e 3 melhoram a actividade do catalisador C5, uma vez que foi obtida uma conversão superior à dos ensaios não catalíticos. No entanto, verifica-se que o efeito catalítico é pouco significativo, provavelmente porque houve uma rápida desactivação do catalisador devido à formação de coque.

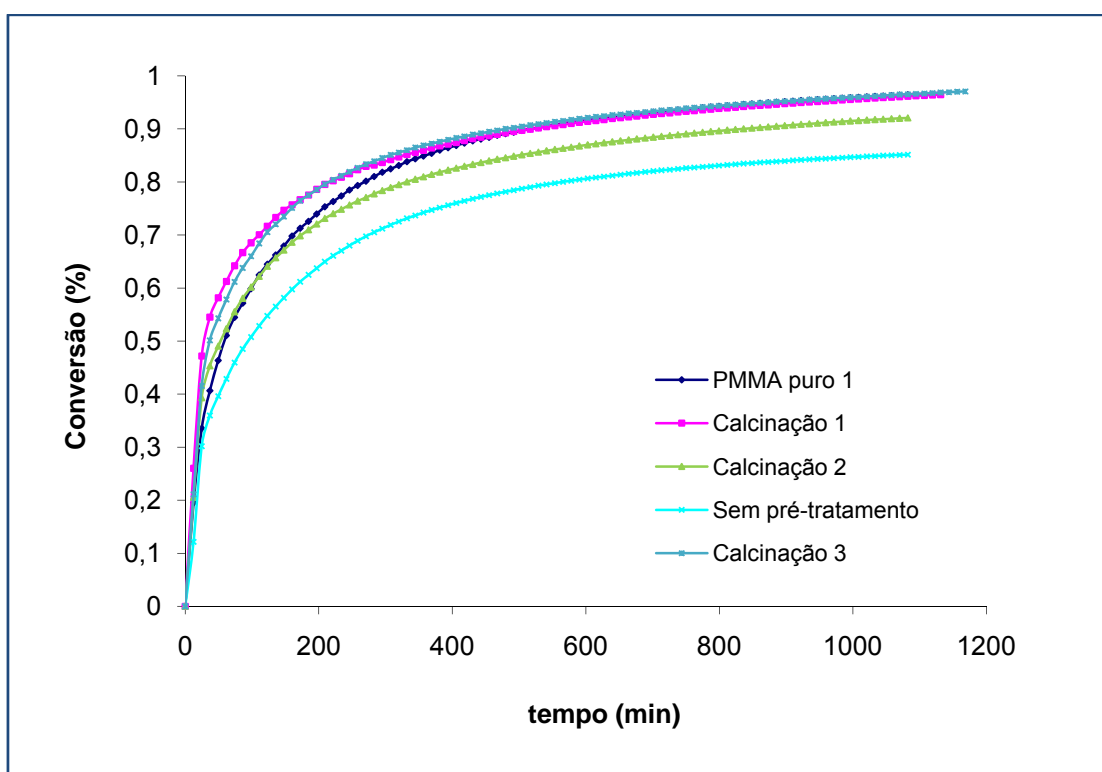


Figura 3.9 - Curvas cinéticas do estudo efectuado com PMMA puro e com o catalisador C5 submetido a diferentes pré-tratamentos.

Na figura 3.10 representa-se a variação da selectividade para monómero do catalisador C5 ao longo da reacção, quando este é submetido aos diferentes pré-tratamentos.

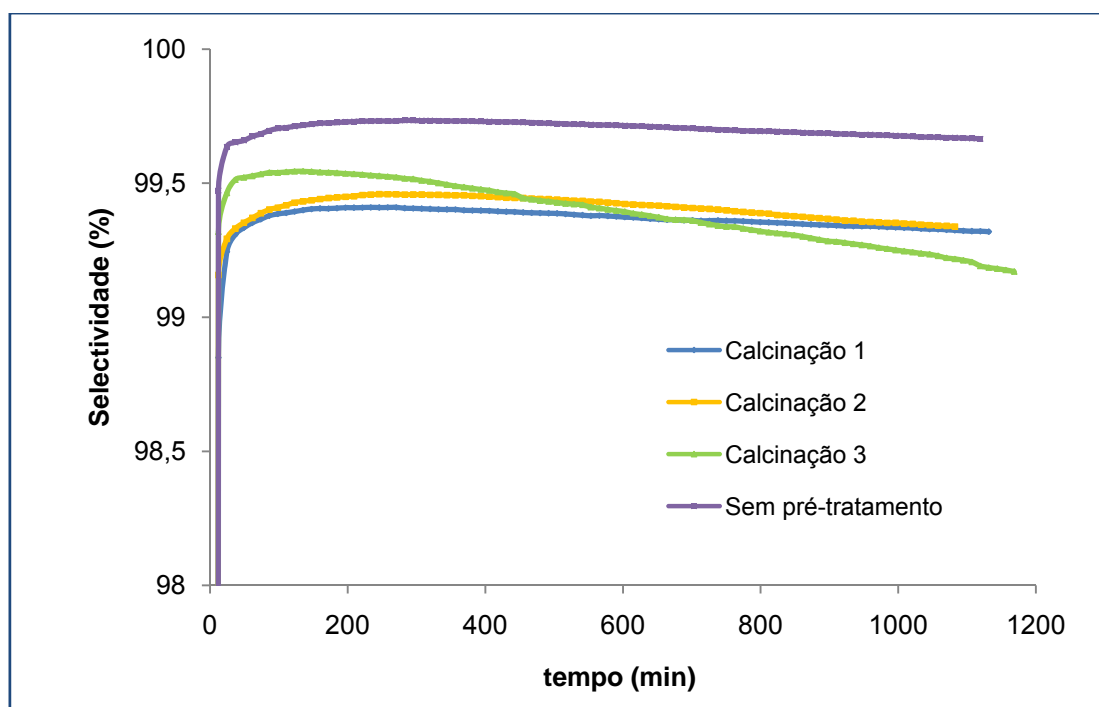


Figura 3.10 – Selectividade para o monómero obtida nos ensaios efectuado com PMMA puro e com o catalisador C5 submetido a diferentes pré-tratamentos.

Nestes ensaios formou-se maioritariamente MMA e pequenas quantidades de ácido acrílico. Na figura 3.10 observa-se que a selectividade para o monómero MMA não variou de forma significativa, sendo superior a 99%.

De seguida apresentam-se os resultados dos ensaios efectuados a diferentes temperaturas.

Tabela 3.6 – Resultados dos ensaios de despolimerização do PMMA puro efectuados a 320°C, 300°C e 280°C na presença do catalisador C5.

Tratamento Aplicado	T _{média} (°C)	Conversão (%)	Tempo ao fim do qual se atingiu a conversão máxima (min)	Velocidade Inicial (mol.min ⁻¹ .g _{cat} ⁻¹)
Calcinação 1	320	96,0	1009	1,9x10 ⁻³
	302	71,0	1058	1,3x10 ⁻³
	286	57,7	1132	1,3x10 ⁻³
Calcinação 2	323	92,0	1021	1,6x10 ⁻³
	300	86,7	1107	1,7x10 ⁻³
	283	52,0	1132	1,2x10 ⁻³

Pela análise das tabelas 3.5 e 3.6 verifica-se, mais uma vez, que as velocidades iniciais são dez vezes superiores às obtidas nos ensaios não catalíticos.

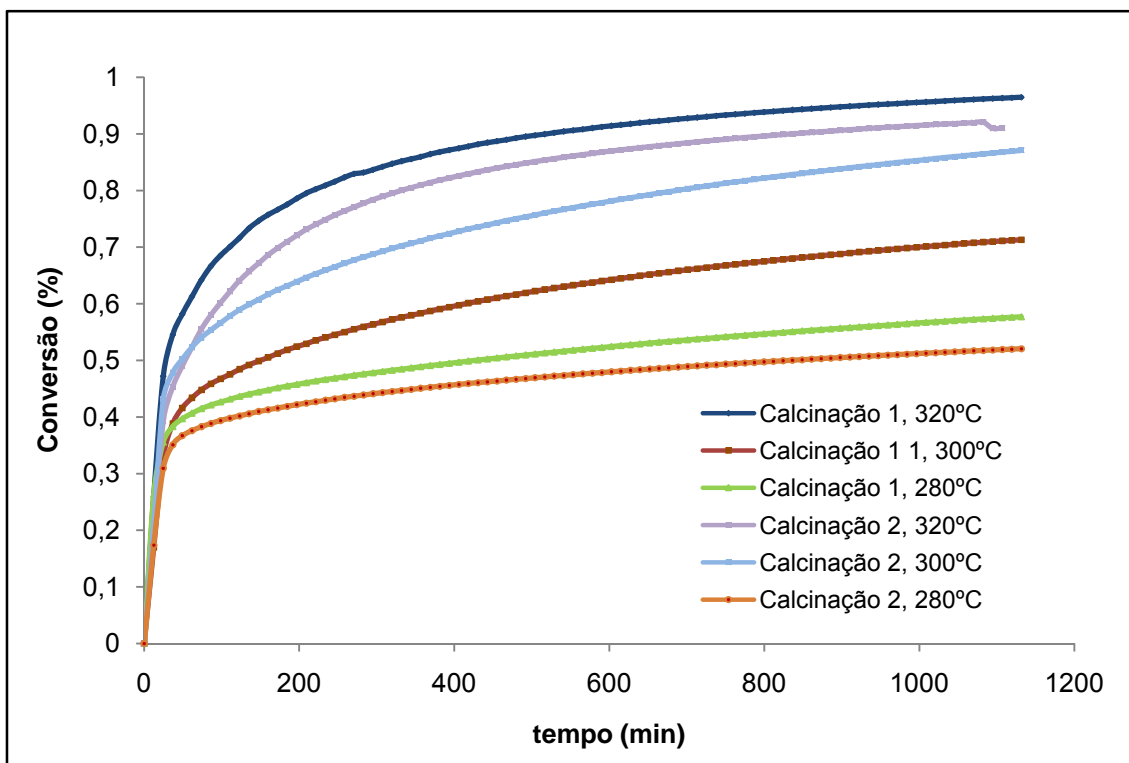


Figura 3.11 - Curvas cinéticas dos ensaios efectuados a diferentes temperaturas com polímero puro e o catalisador C5.

Analisando a tabela 3.6 e a figura 3.11 verifica-se que, independentemente, do pré-tratamento aplicado ao catalisador C5, a redução de temperatura da reacção provoca uma diminuição da conversão e da velocidade inicial.

Relativamente à selectividade para monómero obtiveram valores de 100% nos ensaios efectuados a 300°C e 280°C, uma vez que só se verificou a formação do monómero MMA, e valores de aproximadamente 99% nos ensaios efectuados a 320°C (figura 3.12) pois, para além do monómero formaram-se pequenas quantidades de ácido metacrílico. Estes resultados permitem concluir que o aumento da temperatura não provocou uma alteração significativa da selectividade para monómero.

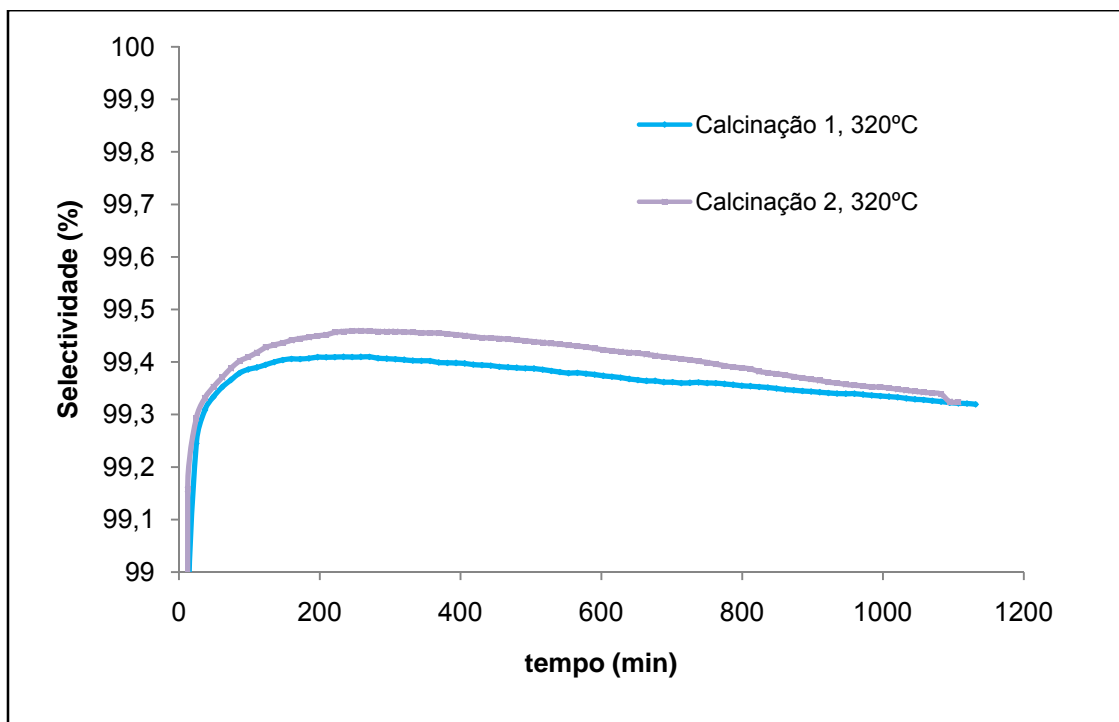


Figura 3.12 – Selectividade do catalisador C5 para o monómero nos ensaios cinéticos de despolimerização catalítica do polímero puro efectuados a 320°C.

3.3.3. Estudo Catalítico III

Na tabela 3.7 apresentam-se os resultados obtidos no estudo catalítico III.

Tabela 3.7 – Resultados obtidos no estudo catalítico III.

Catalisador	T _{média} (°C)		Conversão (%)		Tempo ao fim do qual se atingiu a conversão máxima (min)		Velocidade Inicial (mol.min ⁻¹ .g _{cat} ⁻¹)	
	PMMA puro	PMMA usado	PMMA puro	PMMA usado	PMMA puro	PMMA usado	PMMA puro	PMMA usado
C1	321	319	92,4	87,8	1070	1119	1,2x10 ⁻³	3,4x10 ⁻⁴
C2	320	320	81,7	77,2	984	1144	9,0x10 ⁻⁴	3,5x10 ⁻⁴
C3	317	312	91,1	84,3	1058	1114	1,1x10 ⁻³	3,7x10 ⁻⁴
C4	323	325	90,3	75,5	959	1132	1,2x10 ⁻³	3,3x10 ⁻⁴
C5	320	326	97,0	90,1	1094,7	1009	1,3x10 ⁻³	4,8x10 ⁻⁴
C6	322	320	97,3	94,7	1070	1144	1,6x10 ⁻³	4,4x10 ⁻⁴
C7, 250°C	321	320	95,8	91,8	1107	1120	1,2x10 ⁻³	4,2x10 ⁻⁴
C7, 500°C	318	320	99,8	92,1	1144	1107	1,1x10 ⁻³	3,5x10 ⁻⁴
E-C7, 250°C	323	322	87,5	62,7	1144	1119	1,1x10 ⁻³	3,0x10 ⁻⁴
E-C7, 500°C	318	325	83,3	83,6	1114	1144	9,8x10 ⁻⁴	3,8x10 ⁻⁴

Como se pode ver na tabela 3.7, e tal como se observou no estudo catalítico I, as conversões obtidas com o PMMA puro são, de um modo geral, superiores às conversões obtidas com o PMMA usado, e as velocidades iniciais continuam a ser dez vezes superiores às obtidas nos ensaios não catalíticos. No caso dos catalisadores C7 e E-C7 verifica-se que, independentemente do pré-tratamento aplicado, não existe uma diferença significativa nas conversões obtidas com os dois polímeros, o que indica que estes catalisadores não são sensíveis à presença de aditivos. A diferença observada para o catalisador E-C7 submetido a 250°C pode estar associada ao erro experimental (Figura 3.13).

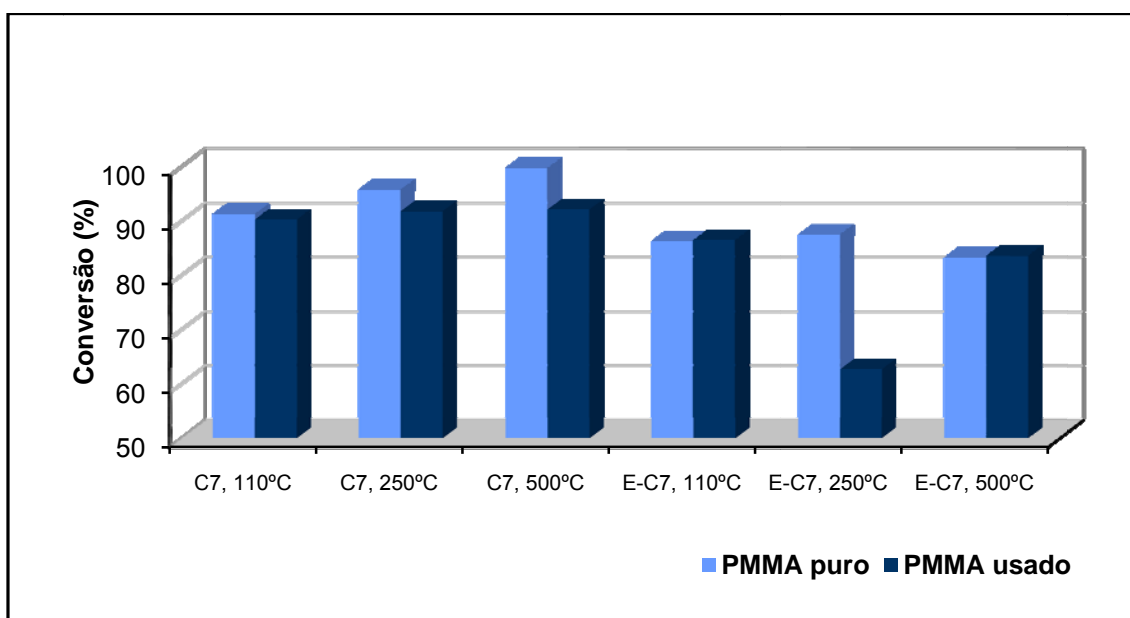


Figura 3.13 - Conversões obtidas nos estudos catalíticos I e III efectuados com os catalisadores C7 e E-C7.

A figura 3.14 mostra que nos ensaios de despolimerização do PMMA puro conduzidos com os catalisadores C5 e C6 são obtidos valores de conversão mais baixos do que no estudo catalítico I. Este comportamento poderá ser explicado pela diminuição da área de BET, provocada pelo colapso da estrutura durante a realização da calcinação 3. No caso dos catalisadores C1, C2 e C4 os valores de conversão não sofreram alterações significativas.

Na despolimerização do PMMA usado todos os catalisadores, excepto o C6, permitiram obter conversões superiores às do estudo catalítico I (Figura

3.15). Aparentemente seria de esperar que a diminuição da área específica dos catalisadores provocasse uma redução da actividade catalítica e consequentemente, uma redução da conversão. Este comportamento oposto sugere que a reacção ocorre na superfície externa do catalisador e que não depende da textura do catalisador.

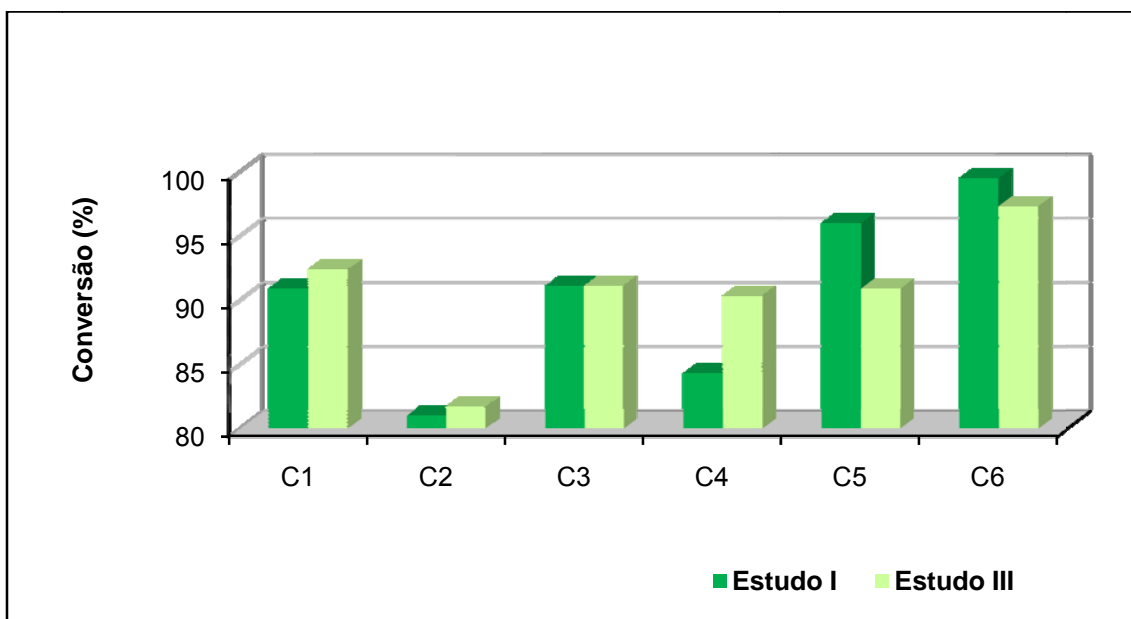


Figura 3.14 - Comparação dos valores de conversão obtidos nos estudos catalíticos I e III para ensaios efectuados com o polímero puro utilizando os catalisadores C1, C2, C3, C4, C5 e C6.

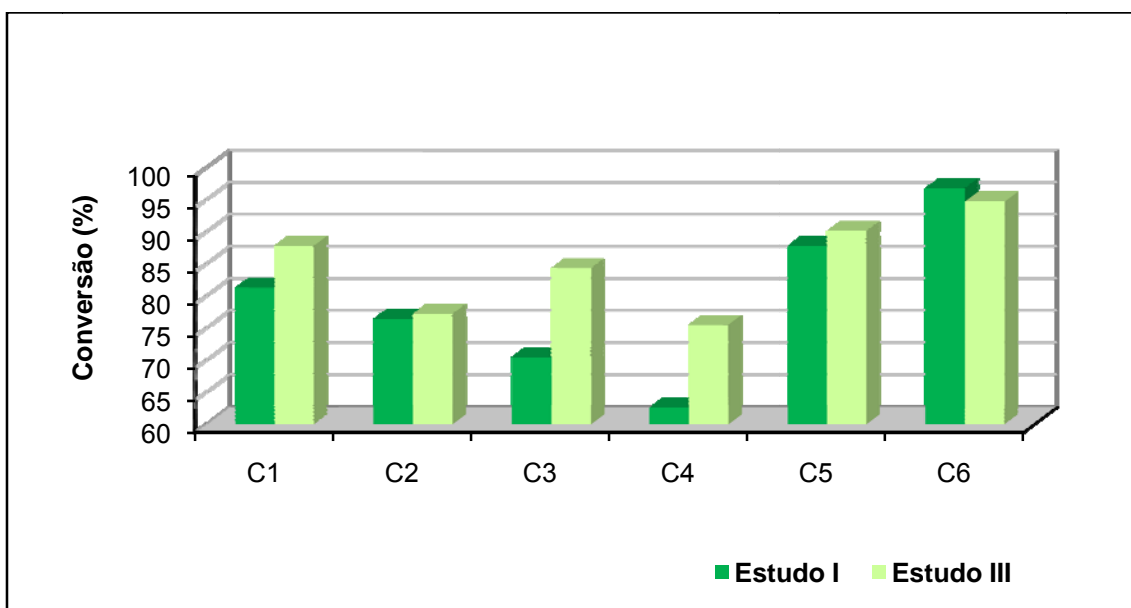


Figura 3.15 - Comparação dos valores de conversão obtidos nos estudos catalíticos I e III para ensaios efectuados com o polímero usado utilizando os catalisadores C1, C2, C3, C4, C5 e C6.

Pela análise da figura 3.16 verifica-se que no caso do PMMA puro, com os catalisadores C5, C6 e C7 (submetidos a 500°C) foram obtidas conversões superiores à conversão obtida nos ensaios não catalíticos. No entanto, o efeito catalítico foi pouco significativo, provavelmente devido à formação de coque.

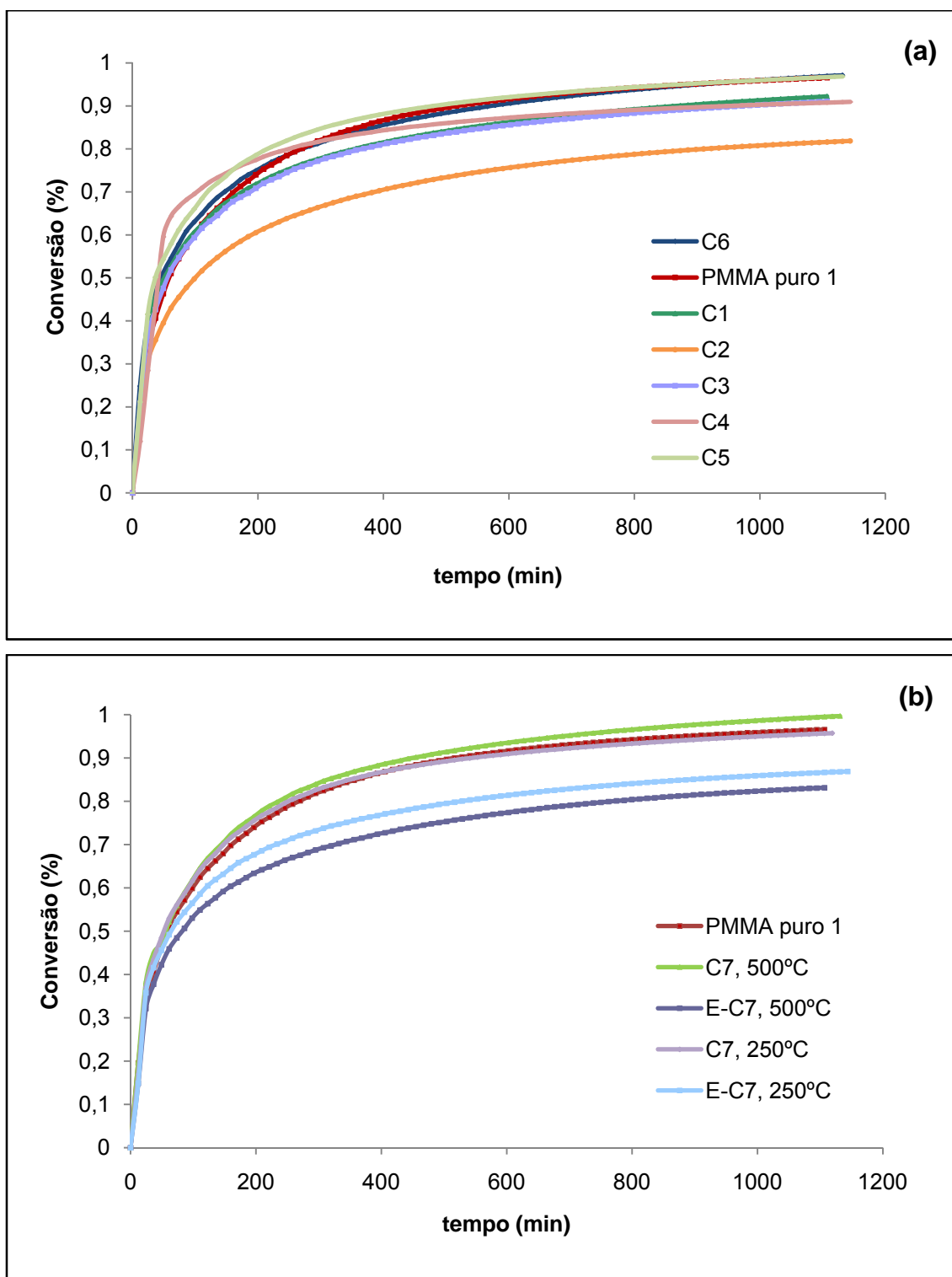


Figura 3.16 - Curvas cinéticas dos ensaios efectuados no estudo catalítico III com o polímero puro e com os catalisadores (a) C1, C2, C3, C4, C5, C6 (b) C7 e E-C7.

As curvas cinéticas representadas na figura 3.17 mostram que na despolimerização do PMMA usado os catalisadores C1, C5, C6 e C7 (submetido a 250°C e a 500°C) apresentam um efeito catalítico significativo.

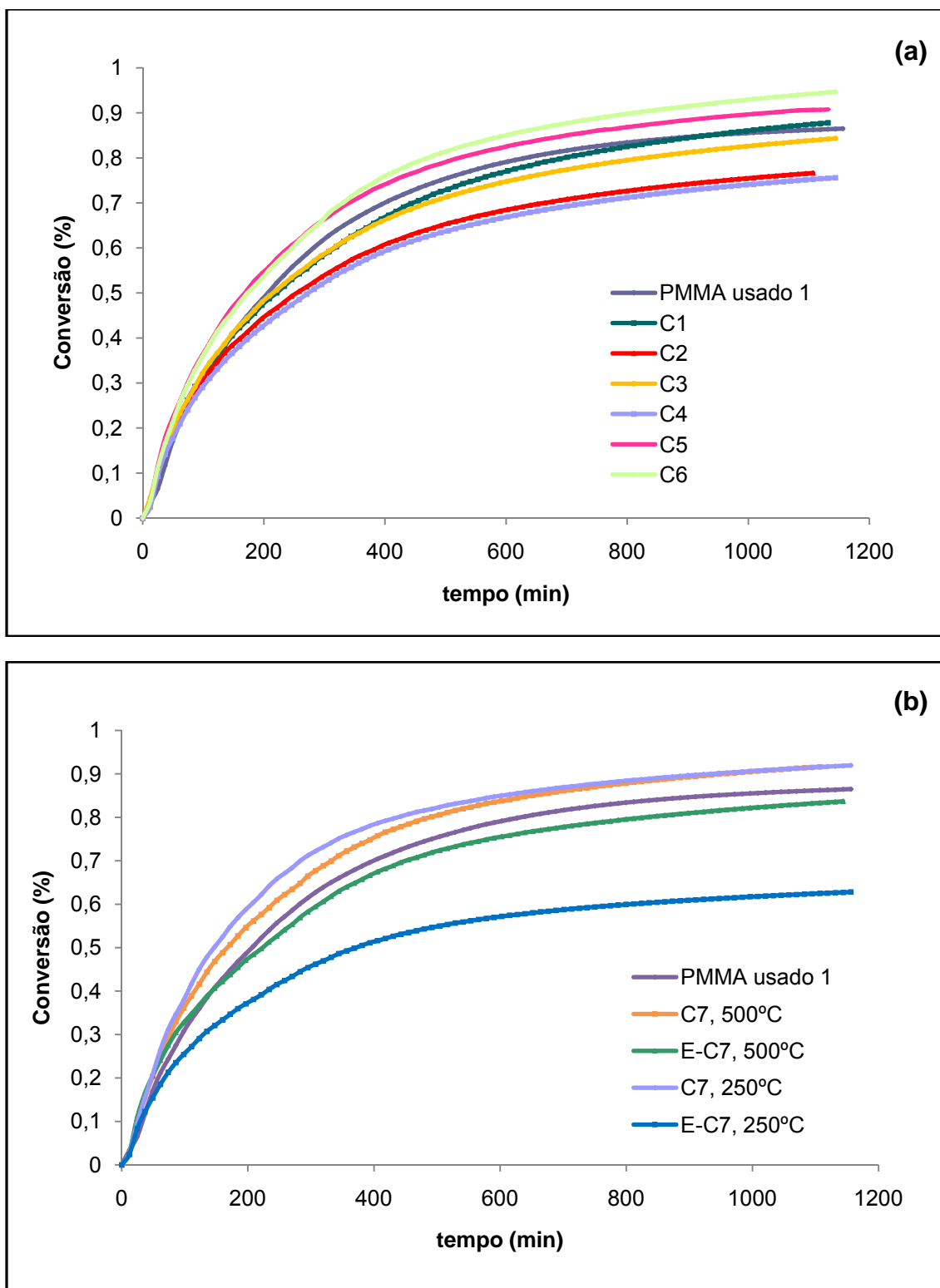


Figura 3.17 - Curvas cinéticas dos ensaios efectuados no estudo catalítico III com o polímero usado e com os catalisadores **(a)** C1, C2, C3, C4, C5, C6 **(b)** C7 e E-C7.

De seguida comparam-se as velocidades iniciais obtidas nos estudos catalíticos I e III.

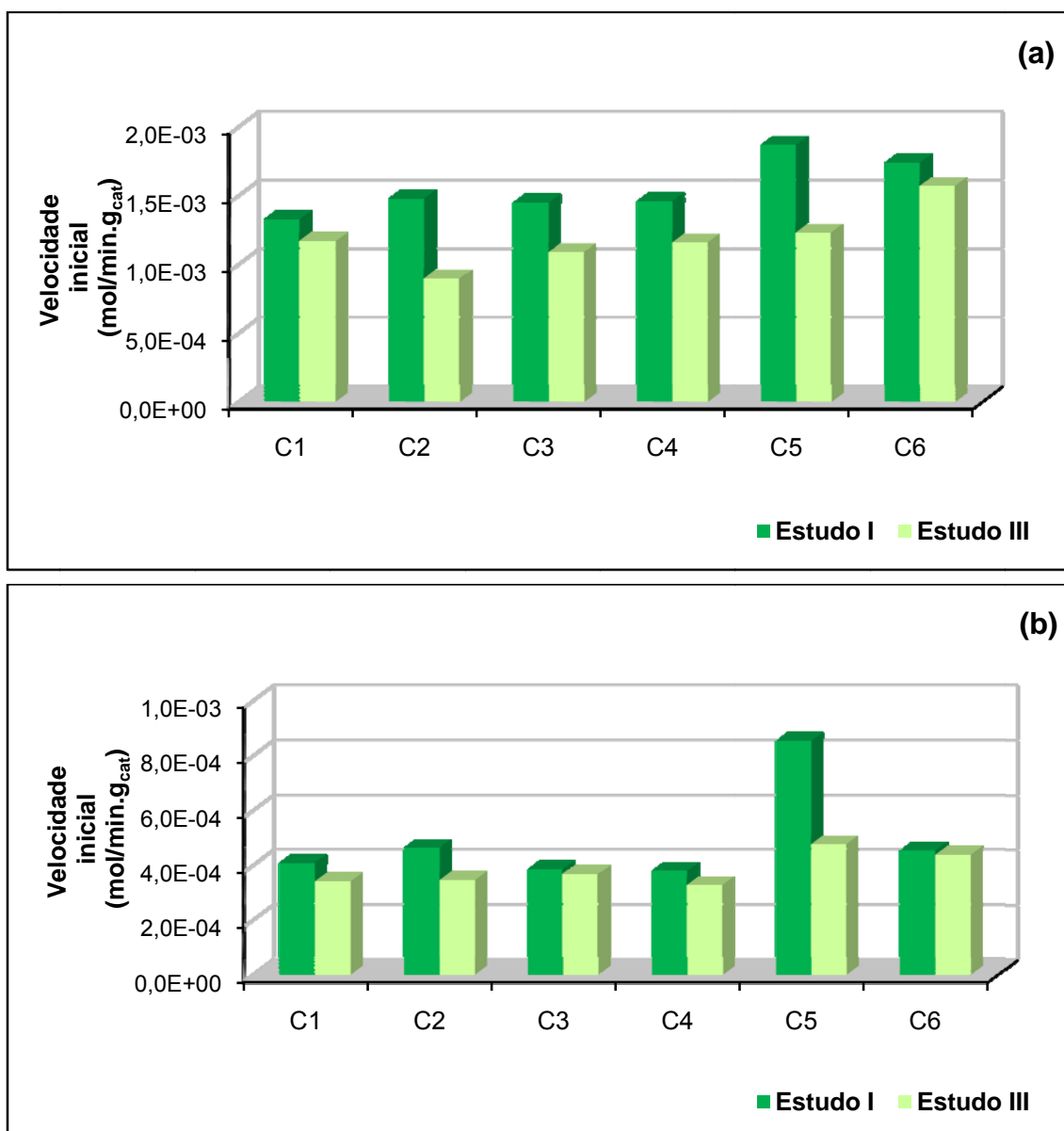


Figura 3.18 - Comparação das velocidades iniciais obtidas nos estudos catalíticos I e III para os polímeros **(a)** puro e **(b)** usado.

A figura 3.18 mostra que as velocidades iniciais obtidas no estudo catalítico III são inferiores às do estudo catalítico I. Esta redução da actividade inicial dos catalisadores deve-se, provavelmente, à diminuição da área específica dos catalisadores.

A variação da selectividade dos catalisadores, para o monómero MMA, ao longo da reacção está representada na figura 3.19.

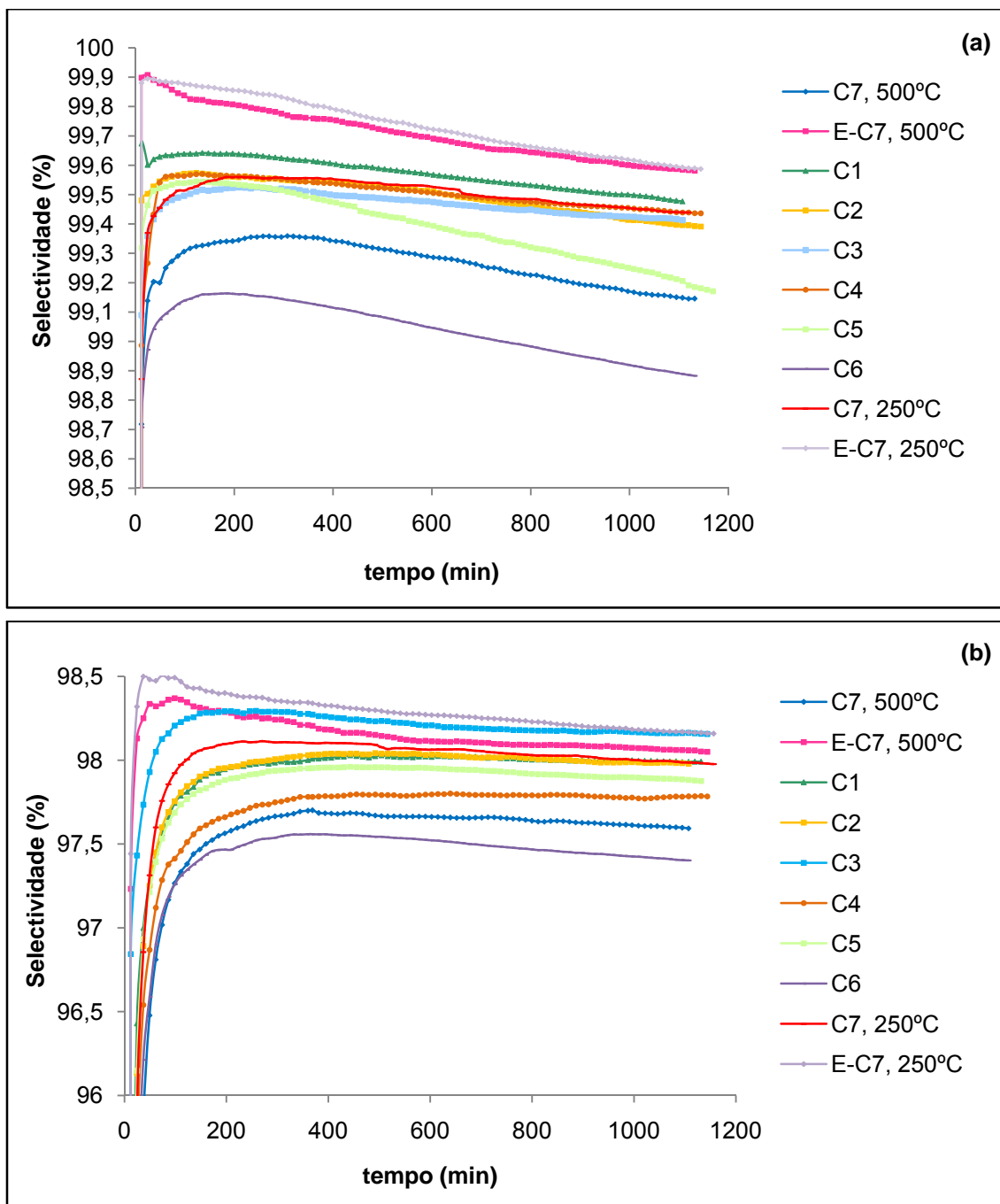


Figura 3.19 - Selectividade para o monómero obtida nos ensaios efectuados no estudo catalítico III com o polímero **(a)** puro e **(b)** usado.

Pela análise da figura 3.19 verifica-se que, para ambos os polímeros, a variação da selectividade para monómero ao longo da reacção é inferior a 1%. No caso do PMMA puro a selectividade variou entre 99% e 100% e nos ensaios efectuados com o PMMA usado variou entre 97,5% e 98,5%. Estes valores são semelhantes aos obtidos no estudo catalítico I, onde a selectividade para monómero nos ensaios com o PMMA puro e PMMA usado, foi da ordem dos 99% e 98%, respectivamente.

3.4. Estudos de termogravimetria

Nas figuras 3.20, 3.21 e 3.22 apresentam-se os estudos de termogravimetria das amostras residuais do estudo catalítico III compostas por catalisador, coque e pequenas quantidades de polímero.

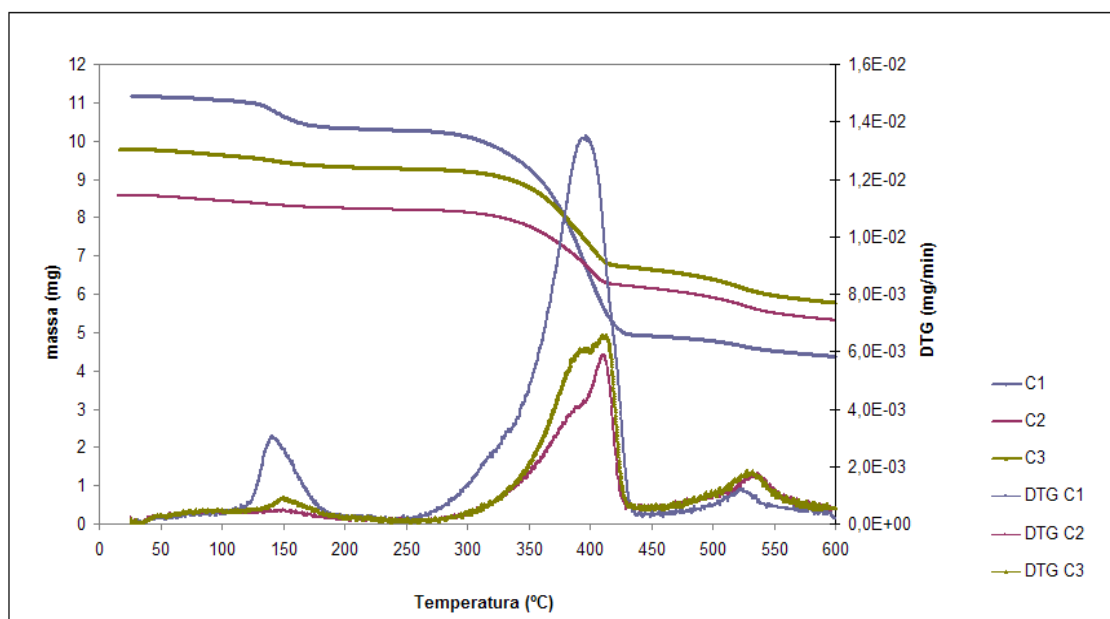


Figura 3.20 - Curvas de TG e DTG das amostras com os catalisadores C1, C2 e C3 após a realização do estudo catalítico III.

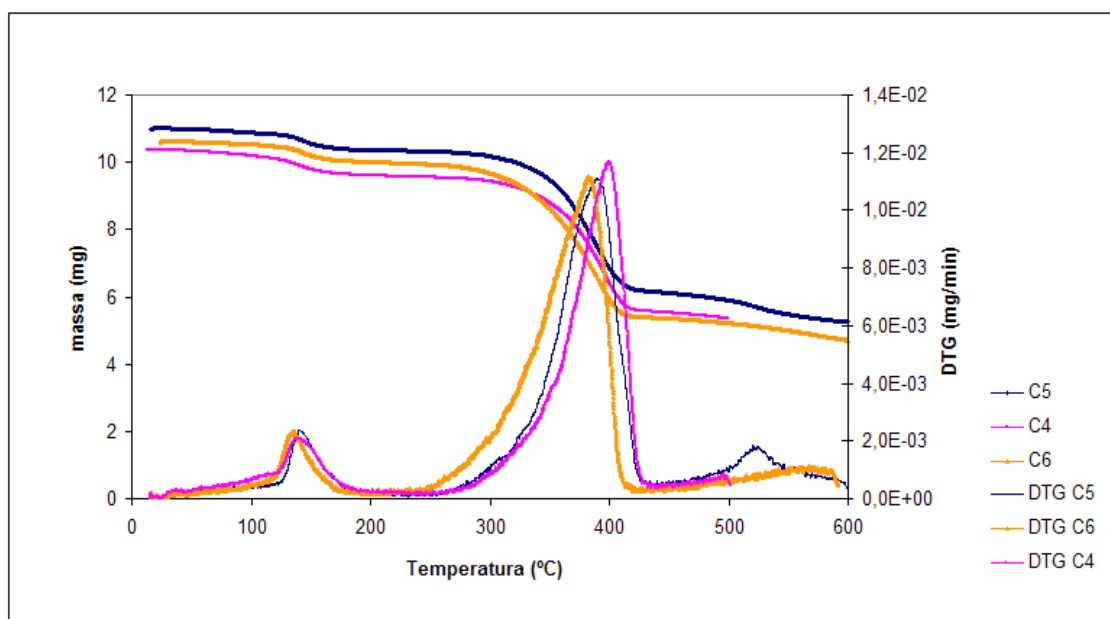


Figura 3.21 - Curvas de TG e DTG das amostras com os catalisadores C4, C5 e C6 após a realização do estudo catalítico III.

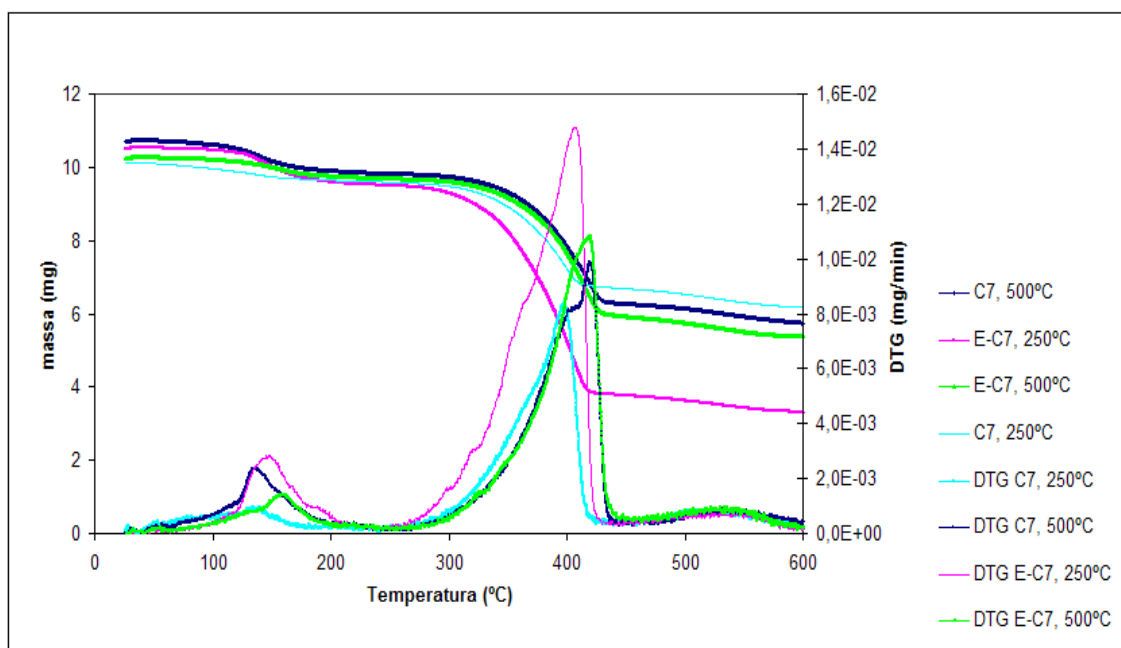


Figura 3.22 - Curvas de TG e DTG das amostras com os catalisadores C7 e E-C7 após a realização do estudo catalítico III.

Todas as curvas de termogravimetria apresentam um comportamento semelhante, exibindo perdas de massa em três regiões de temperaturas distintas. A primeira, por volta de 100°C, é atribuída à perda de água; a segunda que ocorre em torno dos 400°C deve-se, provavelmente, à combustão do coque e a terceira que ocorre por volta dos 550°C, pode ser atribuída à combustão do coque situado dentro dos poros.

Através das curvas de termogravimetria e das suas derivadas é possível determinar, respectivamente, a quantidade de coque formado e a temperatura de regeneração do coque.

Tabela 3.8 - Quantidade de coque formado durante o estudo catalítico III e temperatura de regeneração dos catalisadores.

Catalisador	Coque (mg)	T _{regeneração} (°C)
C1	5,5	400
C2	2,4	402
C3	2,2	406
C4	3,3	397
C5	4,1	392
C6	4,6	391
C7, 250°C	2,3	400
E-C7, 250°C	5,6	410
C7, 500°C	3,5	425
E-C7, 500°C	3,0	401

Relacionando as características dos catalisadores C1 – C5 (Tabela 3.3) com os dados da tabela 3.8, verifica-se que a formação de coque é tanto maior quanto maior acidez do catalisador, uma vez que, a formação de coque foi mais acentuada nos catalisadores com terras raras (C4, C5 e C6). Por outro lado, observa-se que para os catalisadores C4, C5 e C6, a quantidade de coque formado aumenta com o índice de acessibilidade, provavelmente porque com o aumento deste índice os impedimentos estereoquímicos à formação de coque diminuem.

Curiosamente, o catalisador menos ácido, C1, é o que apresenta maior teor em coque. No entanto, as diferenças de acidez e do índice de acessibilidade entre os catalisadores C1 e C3 não justificam este comportamento aparentemente contraditório. A presença de água poderá, durante o aquecimento, promover a desaluminação e alterar a acidez do catalisador. No entanto, a interpretação dos resultados só poderá ser mais fundamentada usando técnicas de caracterização ácida dos catalisadores (TPD e IV).

No caso do catalisador E-C7, submetido a 500°C, a formação de coque parece ser controlada pela estrutura dos poros. Como este catalisador apresenta uma distribuição de tamanho de poros estreita e um diâmetro médio de poros (59,8 Å) maior que os outros catalisadores, existem menos impedimentos estereoquímicos à formação de coque, pelo que se forma uma elevada quantidade de coque. No entanto, este catalisador é o que apresenta menor temperatura de regeneração.

O catalisador C7 tem uma distribuição de tamanho de poros muito larga e um diâmetro médio de poros pequeno (29,2 Å) quando comparado com o E-C7, logo forma-se uma menor quantidade de coque.

3.5. Despolimerização na presença de ar

3.5.1. Ensaios não catalíticos

Os resultados referentes aos ensaios não catalíticos efectuados na presença de ar são apresentados na tabela 3.9.

Tabela 3.9 – Resultados dos ensaios não catalíticos efectuados na presença de ar.

PMMA	Ensaio	T média (°C)	Conversão (%)	Tempo ao fim do qual se atingiu a conversão máxima (min)	Velocidade Inicial (mol/min)
Puro	1	321	97,9	280,0	$1,46 \times 10^{-4}$
	2	318	99,0	280,0	$1,41 \times 10^{-4}$
Usado	1	321	95,4	430,0	$8,6 \times 10^{-5}$
	2	321	96,6	430,0	$7,83 \times 10^{-5}$

Analisando a tabela 3.9 e a figura 3.23 verifica-se que foram obtidas conversões semelhantes para os ensaios com o mesmo polímero e que não existem alterações no comportamento das curvas cinéticas. Sendo assim, conclui-se que existe reprodutibilidade nos ensaios efectuados com ambos os polímeros.

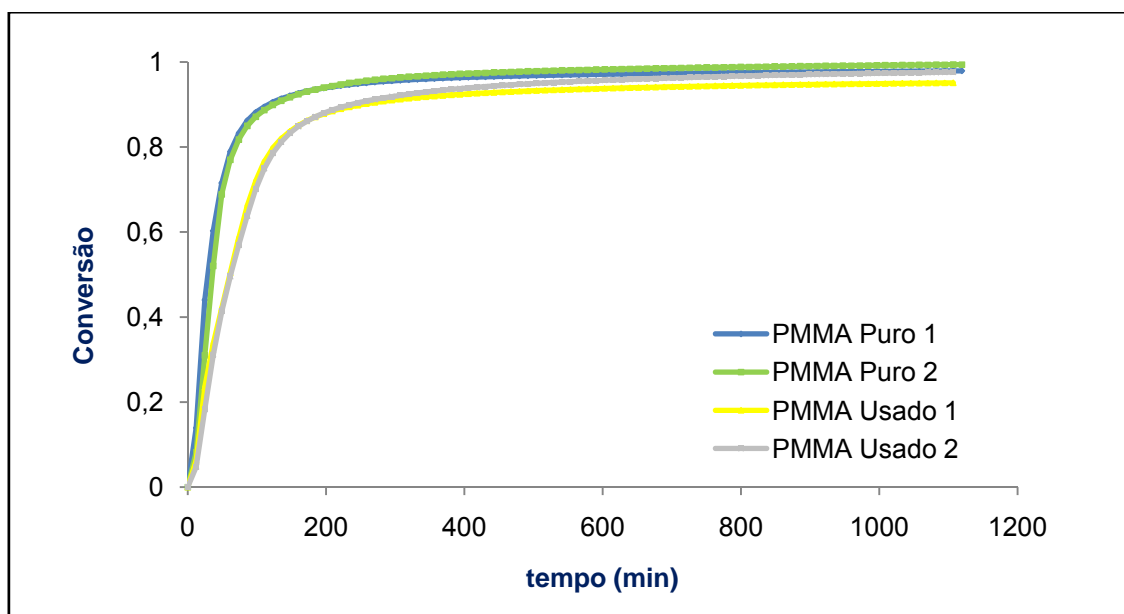


Figura 3.23 - Curvas cinética dos ensaios de despolimerização não catalítica do PMMA puro e usado efectuados a 320°C, na presença de ar.

Observa-se que as velocidades iniciais de despolimerização do polímero puro são superiores às do usado, tal como acontece nos outros estudos, e que são da mesma ordem de grandeza das velocidades iniciais obtidas nos ensaios não catalíticos realizados na ausência de ar.

Nos ensaios de despolimerização não catalítica na presença de ar, existe um aumento da conversão de 2% para o PMMA puro e de 5% para o PMMA usado, relativamente aos ensaios efectuados na ausência de ar. Por outro lado, verifica-se, através da figura 3.24, que na presença de ar a conversão máxima é atingida num menor período de tempo. Os tempos reduzem para cerca de metade quando comparados com os ensaios efectuados na ausência de ar. O aumento da conversão e a redução do tempo de reacção sugerem que o oxigénio reage com os radicais formando espécies oxidadas extraordinariamente activas.

Segundo Kaminsky *et al.*, existem dois efeitos distintos do oxigénio na degradação do PMMA: (i) a baixas temperaturas o oxigénio forma radicais muito estáveis que inibem a despolimerização pois aumentam a estabilidade do PMMA e (ii) a temperaturas mais elevadas ($> 230^{\circ}\text{C}$) o oxigénio destabiliza o polímero promovendo a quebra aleatória das cadeias que o constituem [5].

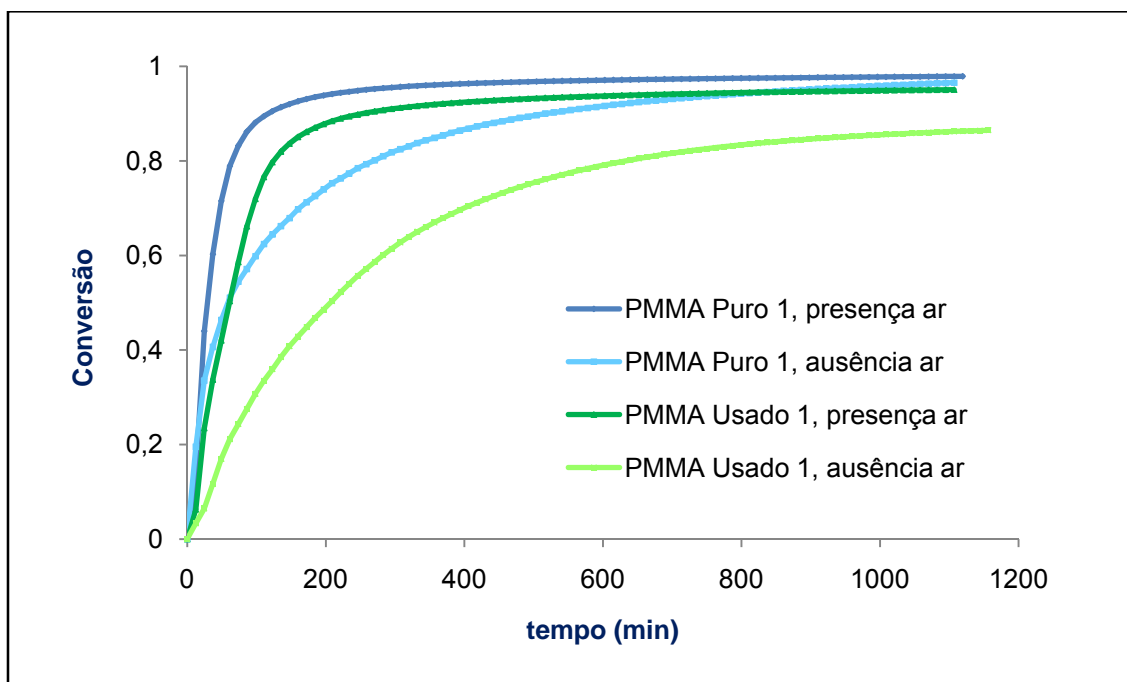


Figura 3.24 - Curvas cinéticas resultantes dos ensaios não catalíticos efectuados na ausência e na presença de ar.

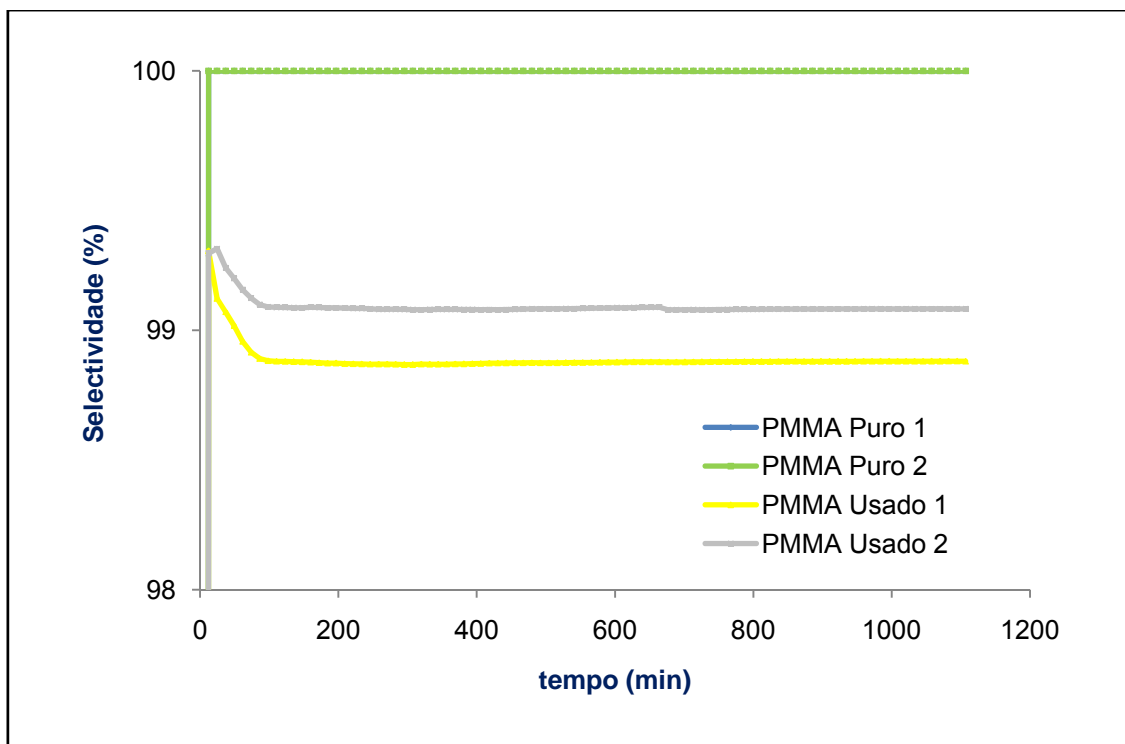


Figura 3.25 - Selectividade para monómero obtida nos ensaios de despolimerização térmica dos polímeros puro e usado, efectuados a 320°C, na presença de ar.

Na despolimerização do PMMA puro formou-se apenas MMA, pelo que a selectividade é de 100%. No caso do PMMA usado, a selectividade para o monómero obtida foi de 99% pois, formaram-se pequenas quantidades de ácido acrílico, para além do monómero. Estes valores de selectividade são semelhantes aos que foram obtidos nos ensaios de despolimerização na ausência de ar.

Conclui-se que, as espécies oxidadas formadas são apenas espécies intermediárias da reacção, uma vez que, os produtos formados durante a despolimerização de ambos os polímeros na ausência e na presença de ar são os mesmos.

3.5.2. Ensaio catalítico

Os resultados referentes aos ensaios catalíticos efectuados na presença de ar são apresentados na tabela 3.10.

Tabela 3.10 - Resultados dos ensaios catalíticos de despolimerização do PMMA puro e usado efectuados na presença de ar.

Catalisador	T _{média} (°C)		Conversão (%)		Tempo ao fim do qual se atingiu a conversão máxima (min)		Velocidade Inicial (mol.min ⁻¹ .g _{cat} ⁻¹)	
	PMMA puro	PMMA usado	PMMA puro	PMMA usado	PMMA puro	PMMA usado	PMMA puro	PMMA usado
C1	319	320	100,0	98,7	467,4	873,3	1,7x10 ⁻³	7,7x10 ⁻⁴
C5	320	321	95,7	89,8	762,6	799,5	2,4x10 ⁻⁴	7,4x10 ⁻⁴
C6	321	323	100,0	94,7	470,0	738,0	1,4x10 ⁻³	7,1x10 ⁻⁴
C7 500°C	324	321	104,0	87,4	470,0	824,1	1,3x10 ⁻³	6,0x10 ⁻⁴
E-C7 500°C	320	321	103,0	98,3	470,0	676,5	1,4x10 ⁻³	9,0x10 ⁻⁴

Analisando os resultados obtidos verifica-se que, nos ensaios efectuados na presença de ar, as velocidades iniciais também são, de um modo geral, dez vezes superiores às obtidas nos ensaios não catalíticos. Estes resultados sugerem, mais uma vez, que os catalisadores são muito activos mas devido à formação de coque apresentam uma actividade catalítica pouco significativa.

Pela análise das figuras 3.26 e 3.27 observa-se que, no caso do PMMA puro, todos os catalisadores, excepto o C5, permitiram obter uma conversão superior à dos ensaios não catalíticos. Relativamente ao PMMA usado só os catalisadores C1 e E-C7 é que apresentam actividade catalítica (Figura 3.28). No entanto, para ambos os polímeros a diferença entre as conversões dos ensaios catalíticos e não catalíticos é pequena, o que leva a concluir que existe um efeito catalítico pouco significativo, provavelmente, devido à desactivação dos catalisadores provocada pela formação de coque.

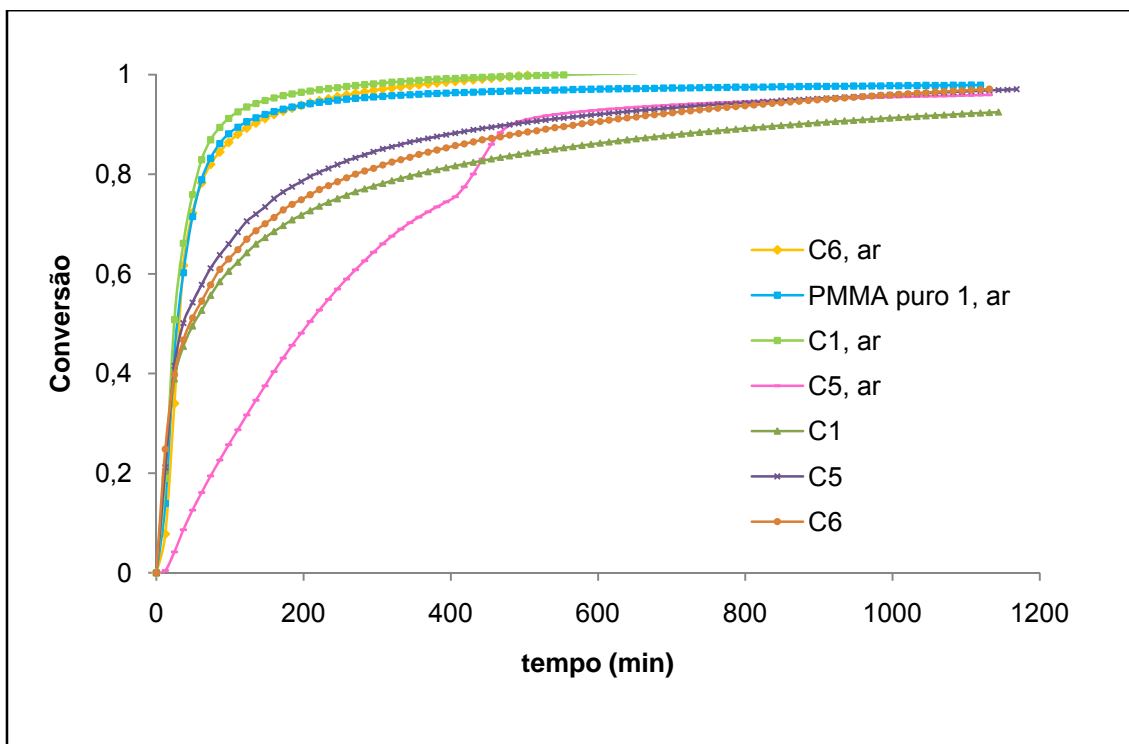


Figura 3.26 - Curvas cinéticas dos ensaios efectuados na presença e ausência de ar com o PMMA puro e os catalisadores C1, C5, C6.

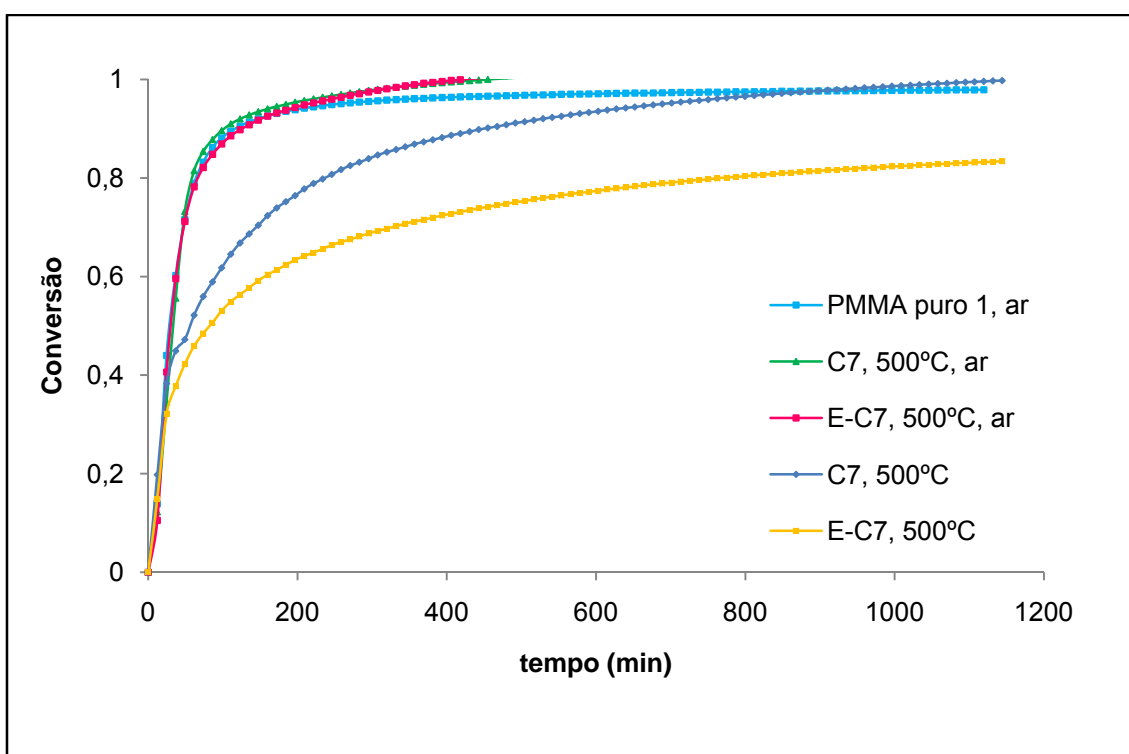


Figura 3.27 - Curvas cinéticas dos ensaios efectuados na presença e ausência de ar com o PMMA puro e os catalisadores C7 e E-C7.

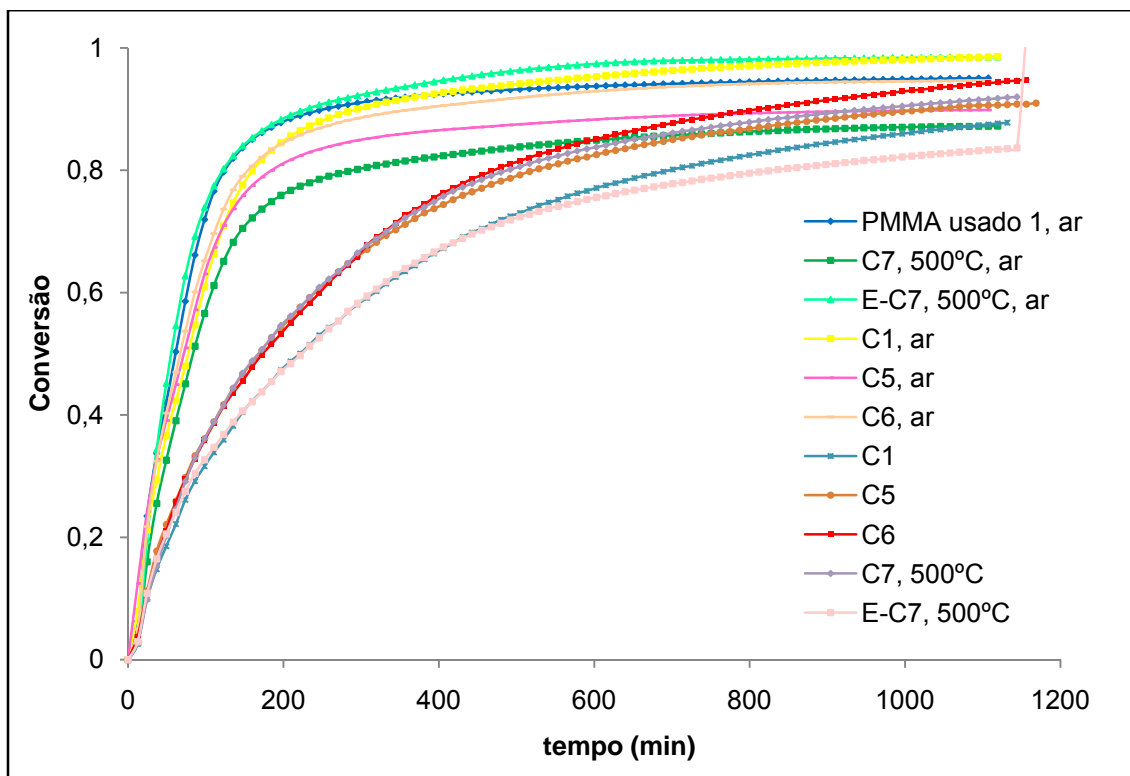


Figura 3.28 - Curvas cinéticas dos ensaios efectuados na presença e ausência de ar com o PMMA usado e os catalisadores C1, C5, C6, C7 e E-C7.

Comparando, para o mesmo tempo de reacção, as conversões obtidas no estudo catalítico III e nos ensaios efectuados na presença de ar, representadas nas figuras 3.29 e 3.30, verifica-se que o ar promove um aumento da conversão e permite que essa mesma conversão seja atingida num período de tempo mais curto. Os tempos reduzem para cerca de metade quando comparados com os ensaios efectuados na ausência de ar (Figuras 3.26, 3.27 e 3.28). Estas alterações são atribuídas ao oxigénio, que como foi referido anteriormente, promove a formação de espécies oxidadas muito activas, que funcionam como espécies intermediárias da reacção, pois não se formam produtos diferentes dos que foram obtidos nos estudos catalíticos I, II e III. Por outro lado, o oxigénio também gaseifica o coque que se vai formando.

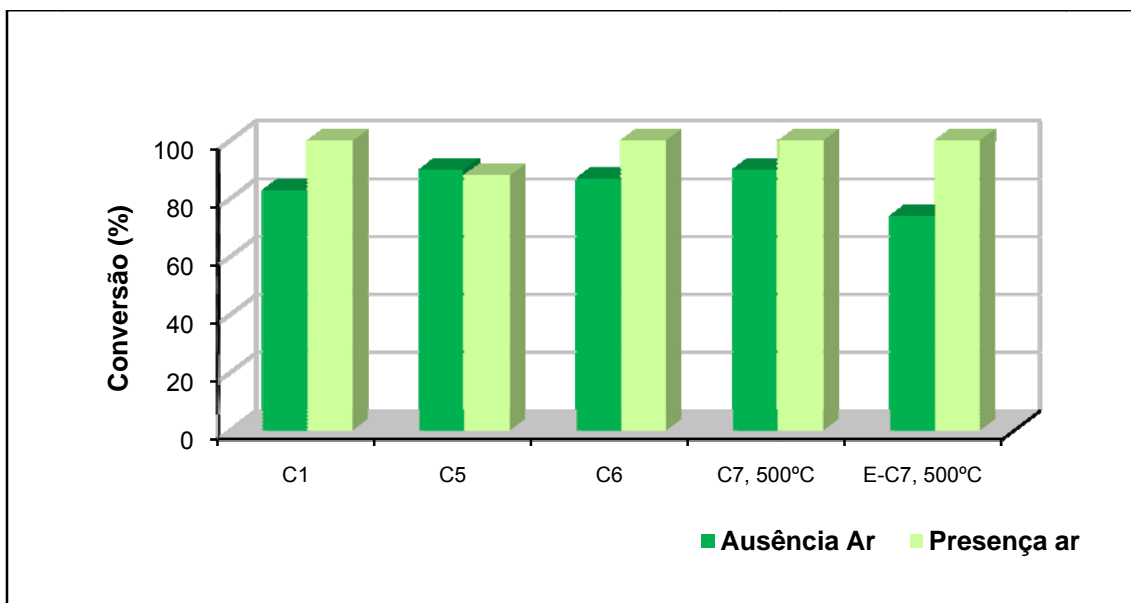


Figura 3.29 - Comparação das conversões obtidas ao fim de 467 minutos nos ensaios efectuados na presença e ausência de ar com o PMMA puro e os catalisadores C1, C5, C6, C7 e E-C7.

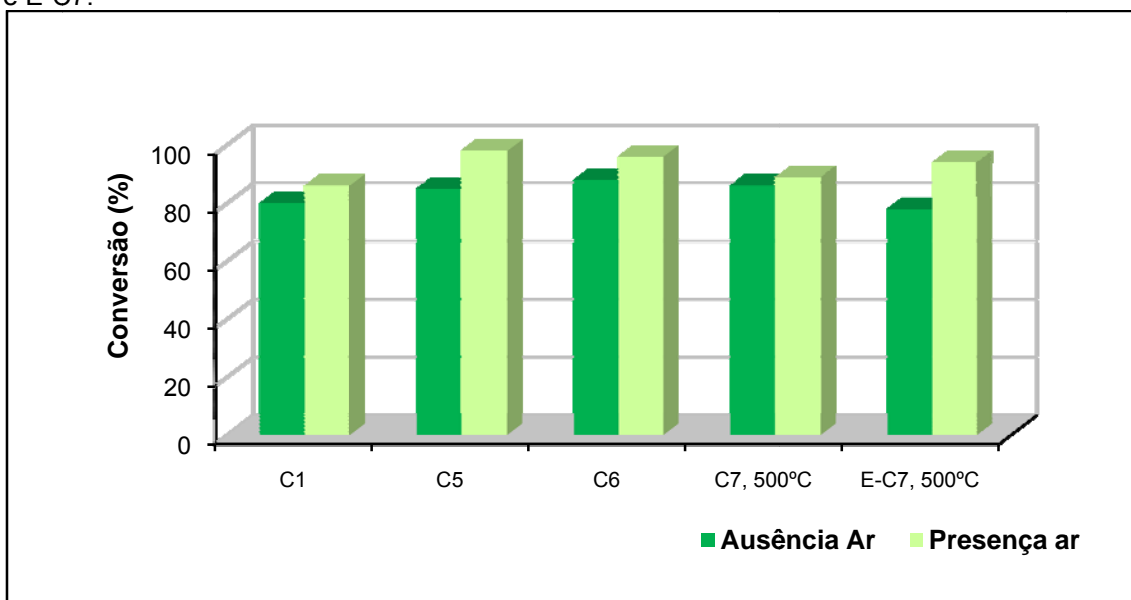


Figura 3.30 - Comparação das conversões obtidas ao fim de 701 minutos nos ensaios efectuados na presença e ausência de ar com o PMMA usado e os catalisadores C1, C5, C6, C7 e E-C7.

A variação da selectividade dos catalisadores, para o monómero MMA, ao longo da reacção está representada nas figuras 3.31 e 3.32.

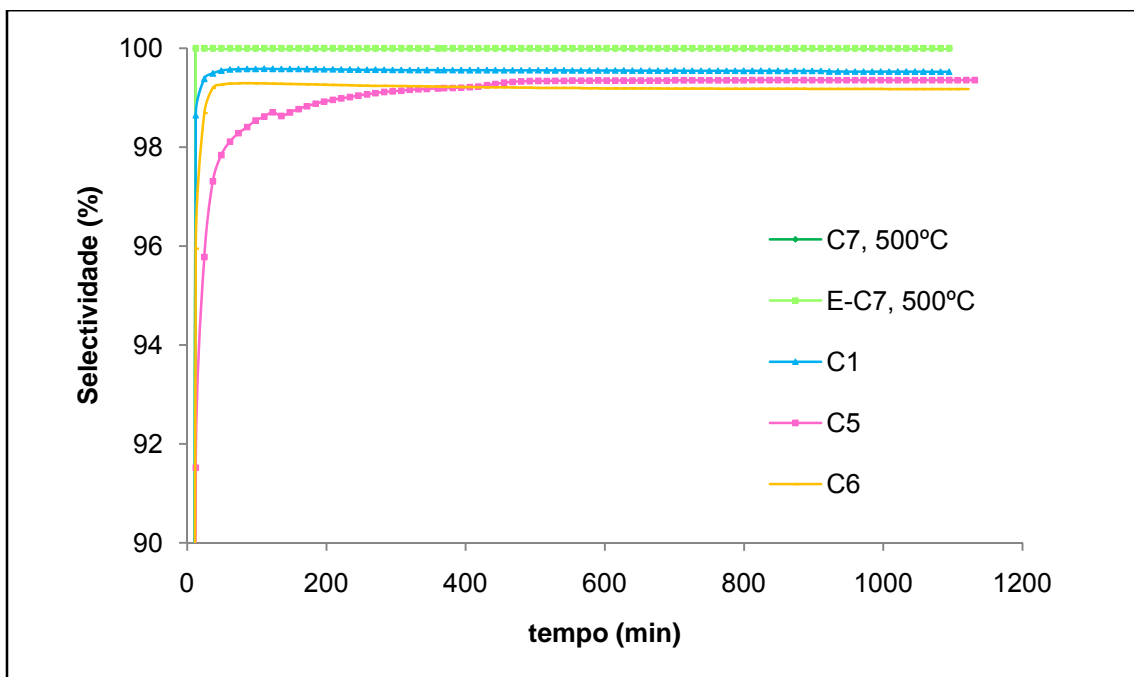


Figura 3.31 – Selectividades para monómero obtidas nos ensaios efectuados na presença de ar com o PMMA puro e os catalisadores C1, C5, C6, C7 e E-C7.

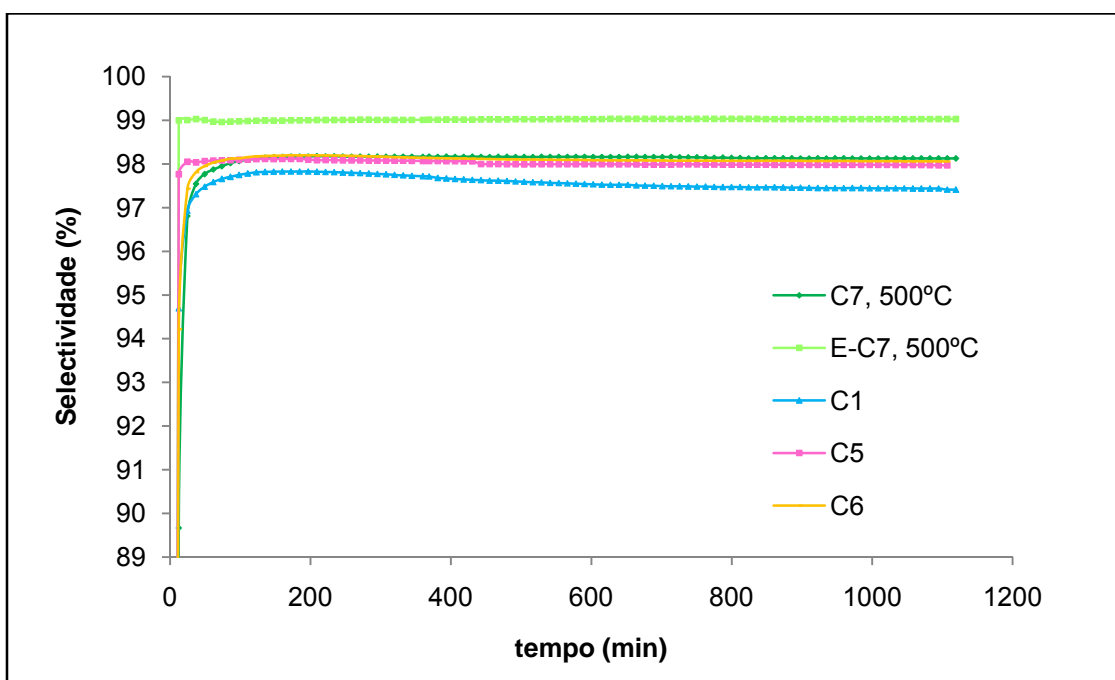


Figura 3.32 – Selectividades para monómero obtidas nos ensaios efectuados na presença de ar com o PMMA usado e os catalisadores C1, C5, C6, C7 e E-C7.

Não se verificam diferenças significativas nos valores de selectividade para monómero obtidas tanto para os estudos catalíticos I e III, como para o estudo efectuado na presença de ar. Formou-se maioritariamente MMA com selectividades que variaram entre 99% e 100% no caso do polímero puro e

entre 97% e 99% para o polímero usado, sendo formadas pequenas quantidades de ácido metacrílico e ácido acrílico.

De seguida comparam-se as velocidades iniciais obtidas nos ensaios efectuados na ausência (Estudo catalítico III) e na presença de ar.

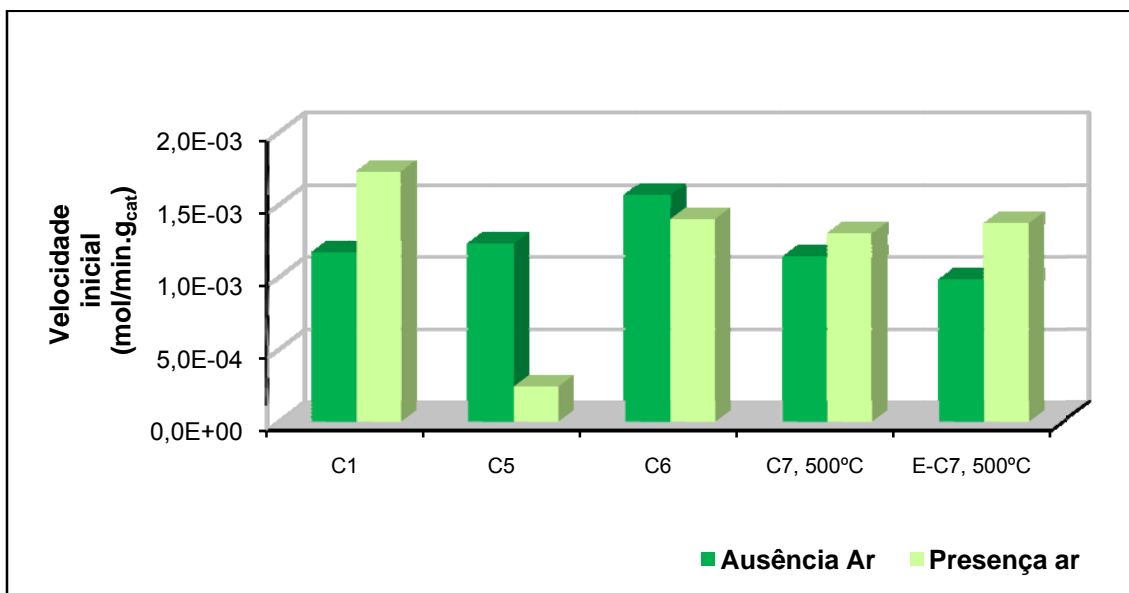


Figura 3.33 - Comparação das velocidades iniciais obtidas nos ensaios efectuados na presença e ausência de ar com o PMMA puro e os catalisadores C1, C5, C6, C7 e E-C7.

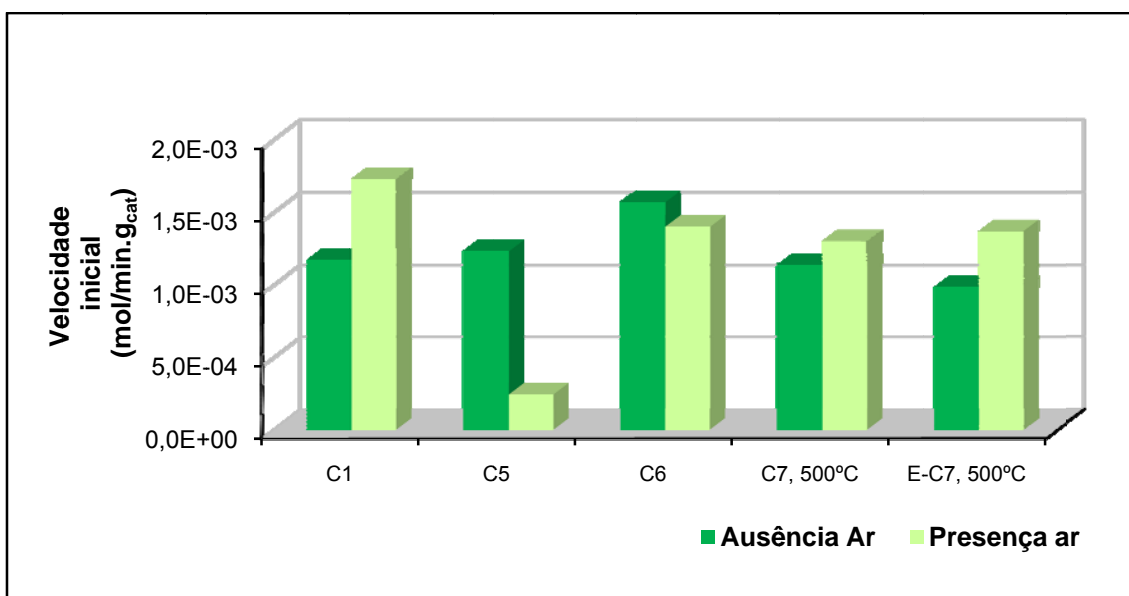


Figura 3.34 - Comparação das velocidades iniciais obtidas nos ensaios efectuados na presença e ausência de ar com o PMMA usado e os catalisadores C1, C5, C6, C7 e E-C7.

Na despolimerização do PMMA puro e do PMMA usado na presença de ar os catalisadores C5 e C6 apresentam uma velocidade inicial inferior à obtida

para os ensaios na ausência de ar. Os catalisadores C1, C7 e E-C7 apresentaram um comportamento oposto. Aparentemente, não existe uma correlação destes resultados com a conversão, nem com as características dos catalisadores.

4. Conclusões Gerais

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que os catalisadores de FCC utilizados, à temperatura de 320°C, têm um efeito catalítico pouco significativo na reacção de despolimerização do PMMA puro e do PMMA usado. Este comportamento pode ser explicado pela desactivação provocada pela formação de coque, que foi observado em todos os ensaios.

Nos ensaios não catalíticos foram obtidas conversões de 97% e 86%, para o PMMA puro e usado, respectivamente. No estudo catalítico I verificou-se que o catalisador C6, com o qual se obtiveram conversões de 99,5% para o PMMA puro e de 96,8% para o PMMA usado, foi o único que permitiu obter conversões superiores às obtidas nos ensaios não catalíticos, o que indica que só este catalisador é que apresentou um efeito catalítico significativo.

Relativamente ao estudo catalítico II concluiu-se que os diferentes pré-tratamentos influenciam as propriedades do catalisador e, consequentemente, a sua actividade. No ensaio catalítico em que o catalisador C5 não sofreu nenhum tratamento foi obtida uma conversão de 85%. A conversão obtida quando o catalisador C5 foi submetido às calcinações 1, 2 e 3, foi de 96%, 92% e 97%, respectivamente. Comparando os resultados sem e com pré-tratamento conclui-se que as calcinações promovem a remoção dos compostos orgânicos adsorvidos nos poros dos catalisadores, permitindo uma maior acessibilidade das moléculas aos centros activos e, consequentemente uma maior conversão. Por outro lado, estes resultados permitiram concluir que: (i) como consequência da baixa velocidade de aquecimento, a calcinação 3 não promove uma redução da área específica do catalisador tão significativa como a calcinação 2 e (ii) as calcinações 1 e 3 melhoram a actividade do catalisador C5, uma vez que foi obtida uma conversão superior à dos ensaios não catalíticos. No entanto, verifica-se que o efeito catalítico é pouco significativo. Quanto à influência da temperatura, foi possível observar que a redução da temperatura de 320°C até 280°C provocou uma diminuição da conversão de 40% para a calcinação 1 e de 43% para a calcinação 2 e um pequeno aumento da selectividade para monómero, de 99% para 100%.

Relativamente ao estudo catalítico III verificou-se que apesar da redução da área de BET, existem mais catalisadores, relativamente ao estudo catalítico I, que permitiram obter conversões superiores às dos ensaios não catalíticos. No entanto, o efeito catalítico que os catalisadores C6 e C7 apresentaram na despolimerização do PMMA puro e que os catalisadores C1, C5, C6 e C7 apresentaram no caso do PMMA usado foi pouco significativo.

Em todos os estudos catalíticos os valores de conversão mais elevados, para o PMMA puro e o PMMA usado, foram obtidos com os catalisadores C5 e C6, o que sugere que a conversão aumenta com o aumento das terras raras incorporadas no catalisador, provavelmente devido ao aumento de acidez. Através das velocidades iniciais verificou-se que os catalisadores mais activos no instante inicial não são os que promovem conversões mais elevadas, o que permite concluir que os catalisadores sofrem desactivação ao longo da reacção, provavelmente devido à formação de coque. Verificou-se, também, em todos os estudos, que as velocidades iniciais dos ensaios catalíticos são dez vezes superiores às obtidas nos ensaios não catalíticos, o que permite concluir que os catalisadores são muito activos mas devido à formação de coque a sua actividade diminui.

Para além da baixa actividade catalítica existem outros aspectos que permitem concluir que a utilização destes catalisadores de FCC é uma alternativa pouco viável à despolimerização não catalítica que ocorre normalmente a temperaturas elevadas e num curto período de tempo (da ordem dos segundos): (i) para se conseguir um elevado rendimento em monómero são necessários tempos de reacção do ordem dos 1000 minutos (aproximadamente 16 horas) e (ii) é necessário regenerar os catalisadores o que torna o processo muito dispendioso.

No último estudo realizou-se a despolimerização de ambos os polímeros na presença de ar. Verificou-se que o ar promove um aumento da conversão e permite que essa mesma conversão seja atingida num período de tempo mais curto. Os tempos reduzem para cerca de metade quando comparados com os ensaios efectuados na ausência de ar. Estas alterações são atribuídas ao oxigénio, que provavelmente, promove a formação de espécies oxidadas muito activas, que funcionam como espécies intermediárias da reacção, pois não se

formaram produtos diferentes dos que foram obtidos nos estudos catalíticos I, II e III. Para além disso, o oxigénio gaseifica parte do coque que se vai formando. Nos ensaios não catalíticos com os polímeros puro e usado foram obtidas conversões de 98% e 96%, respectivamente. Nos ensaios catalíticos na presença de ar, obtiveram-se, de um modo geral, conversões superiores às obtidas nos ensaios não catalíticos, da ordem dos 100%, o que permite concluir que os catalisadores apresentaram um efeito catalítico. No entanto, provavelmente devido à formação de coque, observado em todos os ensaios, esse efeito não foi significativo. Sendo assim, a despolimerização não catalítica de resíduos de PMMA, realizada a 320°C, na presença de pequenas quantidades de ar aparenta ser um processo vantajoso pois permite uma considerável poupança de energia e uma recuperação de monómero elevada.

Em todos os ensaios realizados com o polímero puro a selectividade para monómero variou entre 99% e 100%, pois para além do monómero MMA formaram-se pequenas quantidades de ácido metacrílico. Nos ensaios com o polímero formou-se monómero e pequenas quantidades de ácido acrílico e ácido metacrílico, pelo que a selectividade para monómero variou entre 96% e 98%. Assim, conclui-se que os aditivos presentes no PMMA usado promovem o aparecimento de outro produto secundário e, conseqüentemente, promovem a redução da selectividade para monómero.

Bibliografia

- [1] Marcilla, A., Gómez, A., Reyes-Labarta, J.A., Giner, A., Hernández, F. (2003). Kinetic study of polypropylene pyrolysis using ZSM-5 and an equilibrium fluid catalytic cracking catalyst. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 68-69, 467-480.
- [2] Plastics Europe (2008). *The compelling fact about plastics – An analysis of plastics production, demand and recovery for 2006 in Europe*. Disponível em: www.plasticseurope.org
- [3] Kang, B., Kim, S., Kim, J. (2008). Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) polymers: Kinetics and recovery of monomers using a fluidized bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 81, 7-13.
- [4] Kaminsky, W. (2006). Monomer recovery of plastic waste in a fluidized bed process. In John Scheirs and Walter Kaminsky, *Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics: converting waste plastics into diesel and other fuels*. United Kingdom: John Wiley & Sons, Ltd. (pp. 627-640)
- [5] Smolders, K., Baeyens, J. (2004). Thermal degradation of PMMA in fluidized beds. *Waste Management*, 24, 849-857.
- [6] Salamone, J., *et al.* (1996). *Polymeric materials encyclopedia* (Vol.8). United States of America: CRC Press.
- [7] Guisnet, M., Cerqueira, H., Figueiredo, J., Ribeiro, F. (2008). *Desactivação e regeneração de catalisadores*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.
- [8] Guisnet, M., Ribeiro, F. (2004). *Zeólitos – Um nanomundo ao serviço da catálise*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.
- [9] Sadeghbeigi, R. (2000). FCC catalysts. In Reza Sadeghbeigi, *Fluid catalytic cracking handbook* (pp. 84-124). United States of America: Gulf Professional Publishing.
- [10] Ramos Ribeiro, F. *Catálise por selectividade de forma dos zeólitos*, Revista Portuguesa de Química, em publicação.
- [11] International zeolite association: <http://www.iza-structure.org/databases>

- [12] Cerqueira, S., Caeiro, G., Costa, L., Ribeiro, F. (2008). Deactivation of FCC catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 292, 1-13.
- [13] Achilias, D. (2007). Chemical recycling of poly(methyl methacrylate) by pyrolysis. Potential use of the liquid fraction as a raw material for the reproduction of the polymer. *European Polymer Journal*, 43, 2564-2575.
- [14] Kaminsky, W., Franck, J. (1991). Monomer recovery by pyrolysis of poly(methyl methacrylate) (PMMA). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 19, 311-318.
- [15] Mertinkat, J., Kirsten, A., Predel, M., Kaminsky, W. (1999). Cracking catalysts used as fluidized bed material in the Hamburg pyrolysis process. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 49, 87-95.
- [16] Holland, B., Hay, J. (2002). The effect of polymerization conditions on the kinetics and mechanisms of thermal degradation of PMMA. *Polymer Degradation and Stability*, 77, 435-439.
- [17] Falabella, E., Costa, A., Fonseca, I., Ramos, A., Vital, J., Almeida, M. (2005). *Processo para a despolimerização de polímeros acrílicos via pirólise catalítica*, Patente Brasileira INPI 0000220401925436, depósito efectuado pela PETROBRAS em 10/03/2005.
- [18] Marcelo, A. L. (2007). *Despolimerização do polimetacrilato de metilo utilizando como catalisadores argilas pilarizadas*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. Monte da Caparica.
- [19] Ali, S., Garforth, A., Harris, D., Rawlence, D., Uemichi, Y. (2002). Polymer waste recycling over “used” catalysts. *Catalysis Today*, 75, 247-255.
- [20] Lin, Y., Yang, M. (2008). Tertiary recycling of polyethylene waste by fluidized-bed reactions in the presence of various cracking catalysts. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 83, 101-109.

ANEXOS

Anexo A – Caudal de ar

Tabela A 1 - Caudal de ar associado a cada posição da esfera prateada do rotâmetro.

Posição da esfera prateada	Caudal (ml/min)
5	12,8
10	21,4
15	37,5
20	60
25	75

Anexo B – Isotérmicas de Adsorção

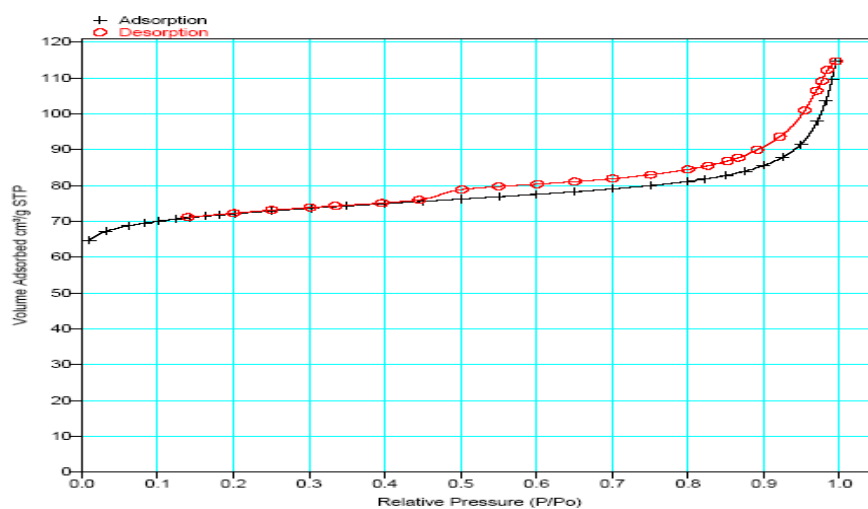


Figura B 1 - Isotérmica de adsorção do catalisador C1.

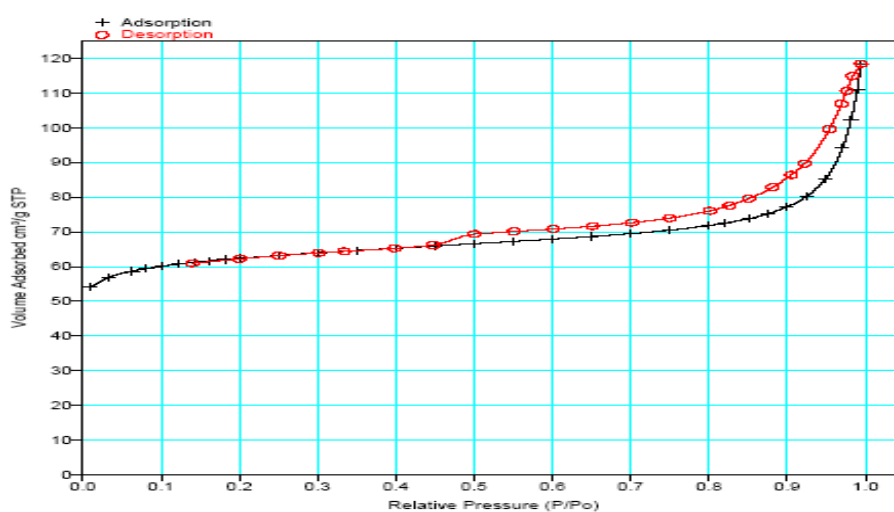


Figura B 2 - Isotérmica de adsorção do catalisador C2.

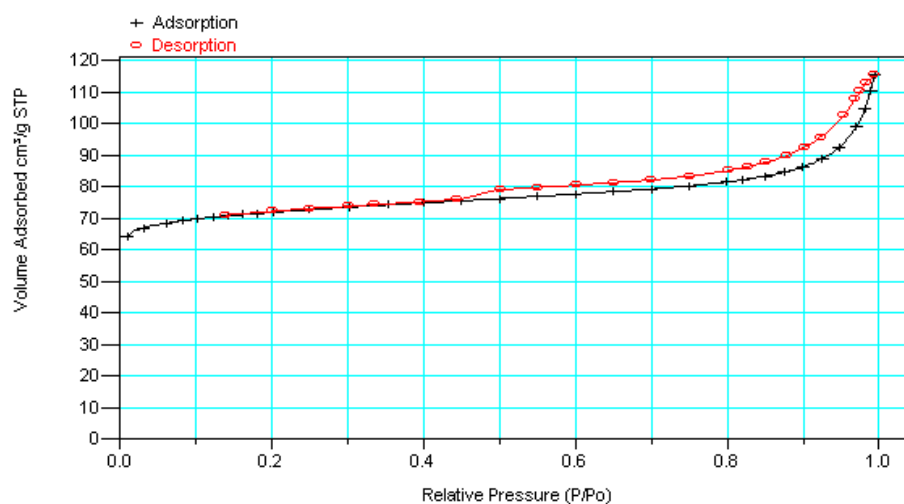


Figura B 3 - Isotérmica de adsorção do catalisador C3.

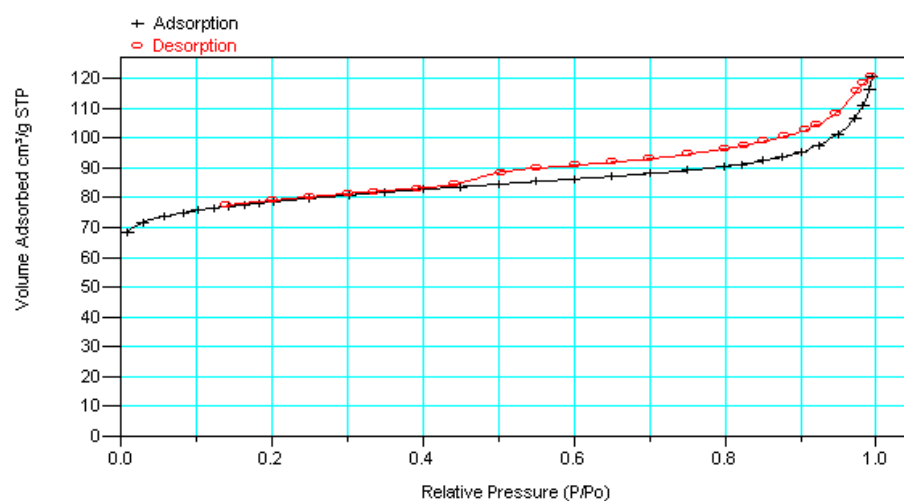


Figura B 4 - Isotérmica de adsorção do catalisador C4.

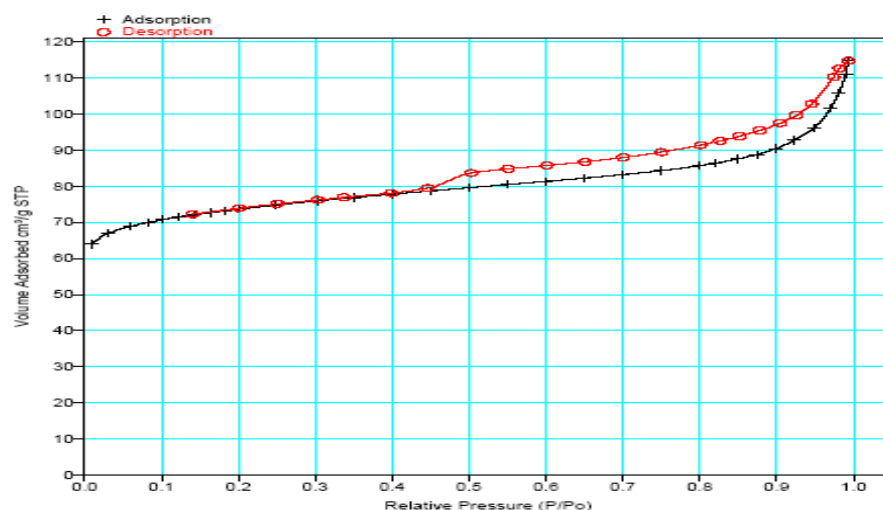


Figura B 5 - Isotérmica de adsorção do catalisador C5.

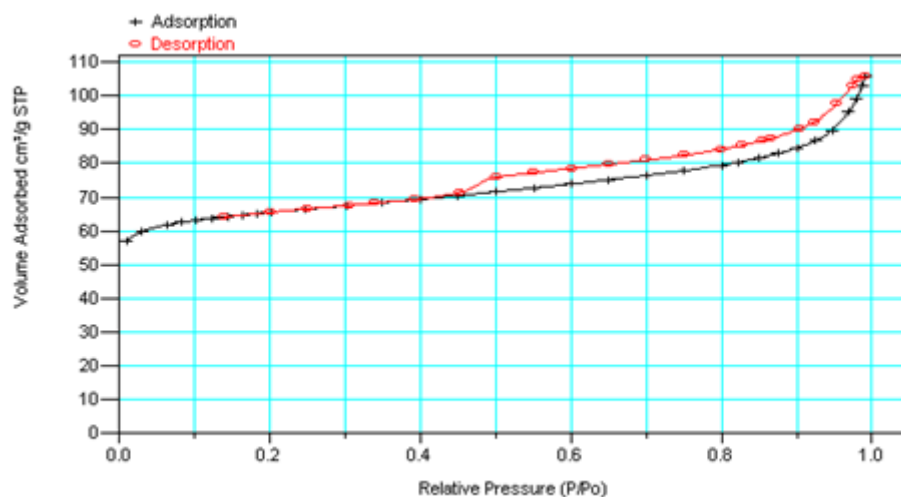


Figura B 6 - Isotérmica de adsorção do catalisador C6.

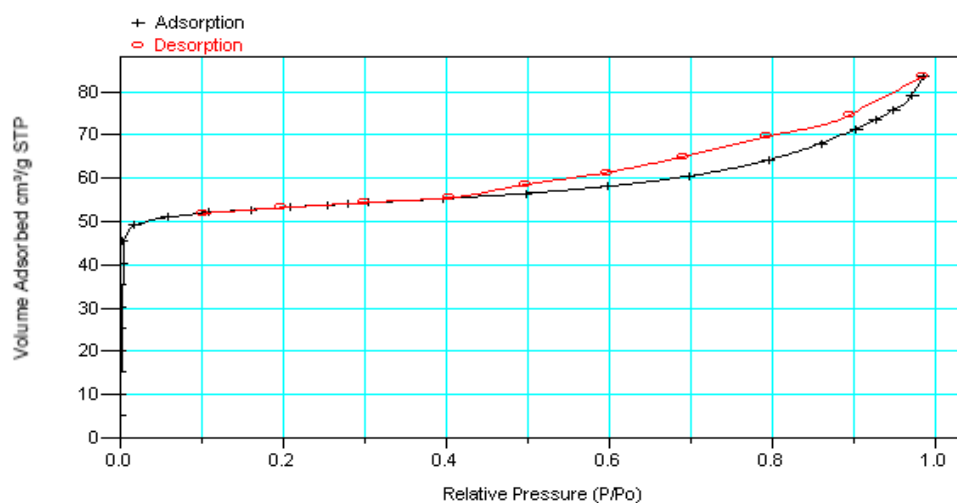


Figura B 7 - Isotérmica de adsorção do catalisador C7.

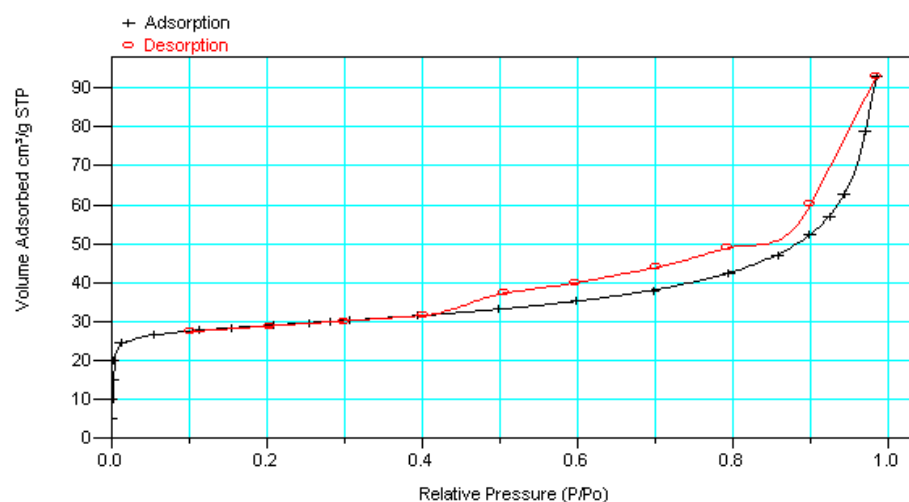


Figura B 8 - Isotérmica de adsorção do catalisador E-C7.

Anexo C – Distribuição do tamanho de poros

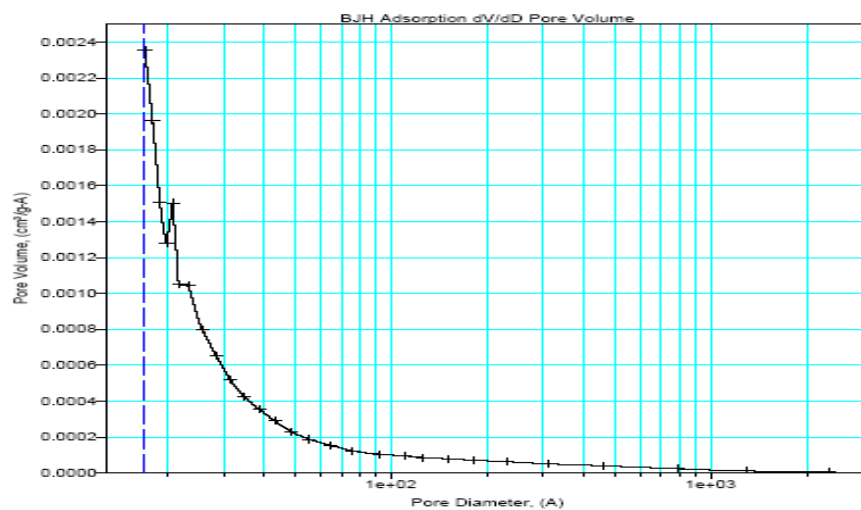


Figura C 1 - Distribuição do tamanho de poros do catalisador C1.

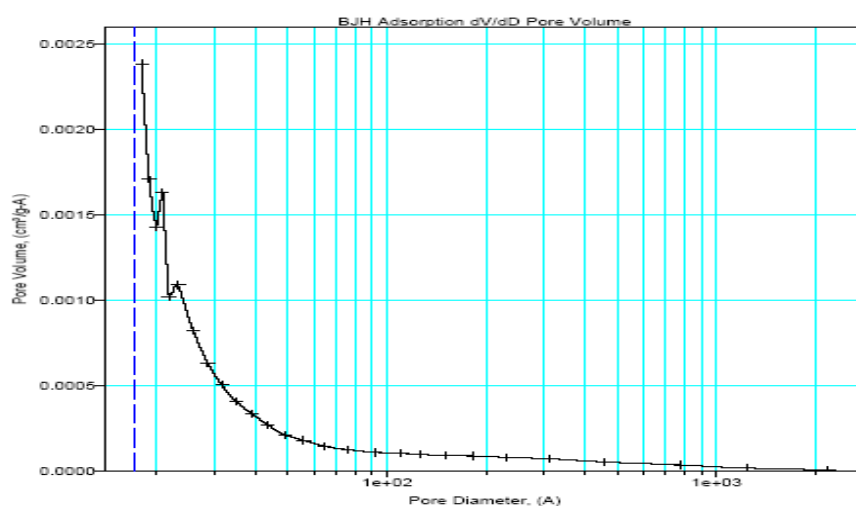


Figura C 2 - Distribuição do tamanho de poros do catalisador C2.

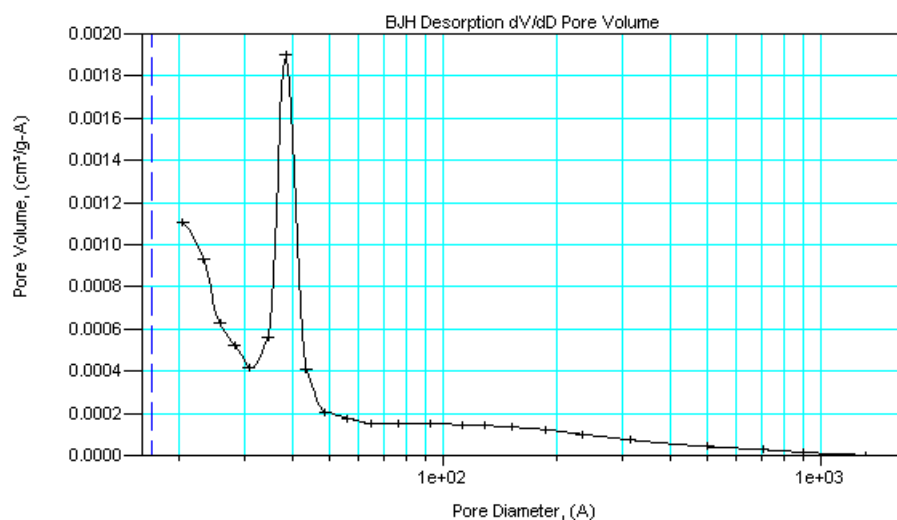


Figura C 3 - Distribuição do tamanho de poros do catalisador C3.

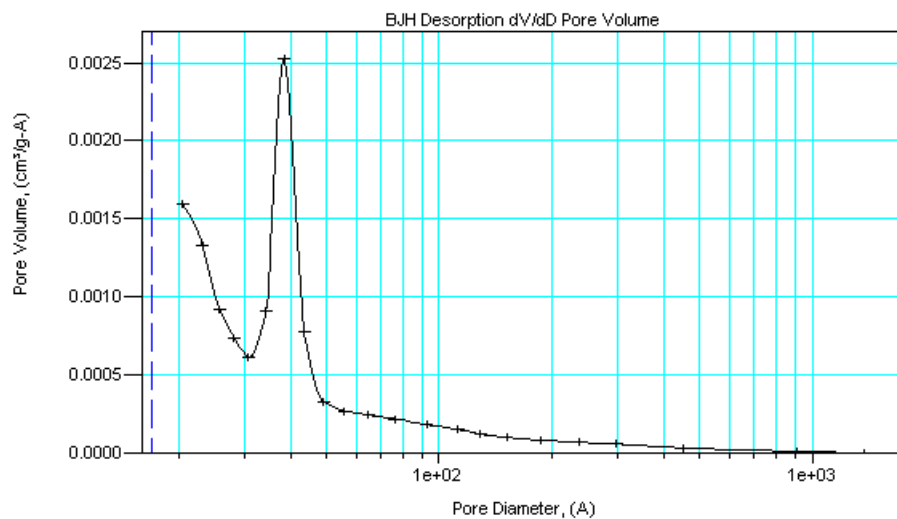


Figura C 4 - Distribuição do tamanho de poros do catalisador C4.

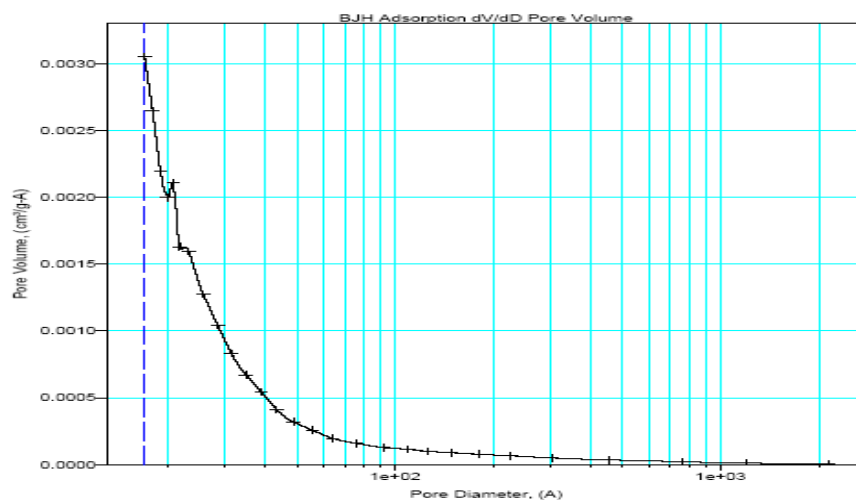


Figura C 5 - Distribuição do tamanho de poros do catalisador C5.

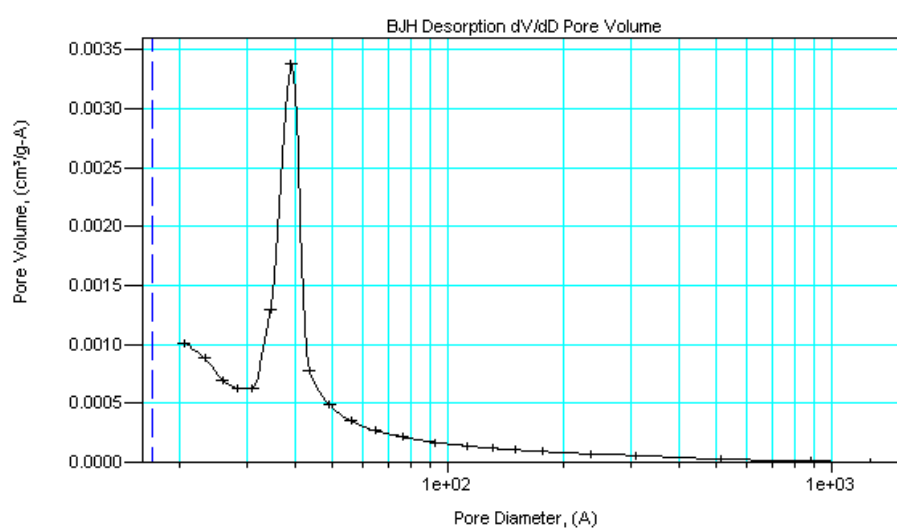


Figura C 6 - Distribuição do tamanho de poros do catalisador C6.

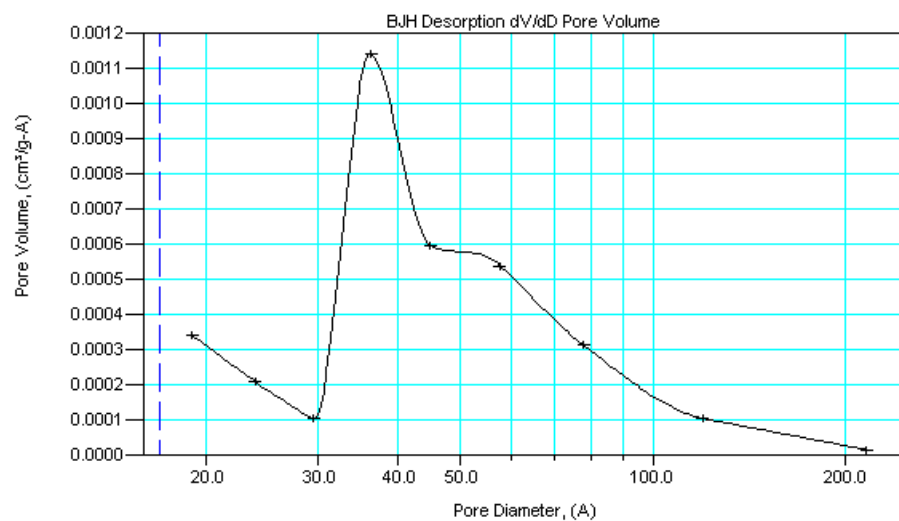


Figura C 7 - Distribuição do tamanho de poros do catalisador C7.

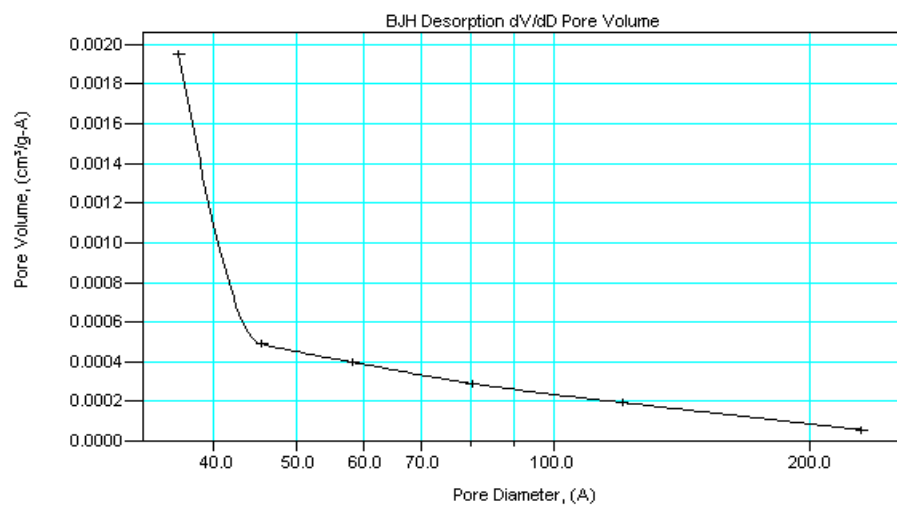


Figura C 8 - Distribuição do tamanho de poros do catalisador E-C7.

Anexo D – Cromatogramas

Nas figuras D1, D2 e D3 são apresentados alguns exemplos dos cromatogramas obtidos nos estudos efectuados neste trabalho.

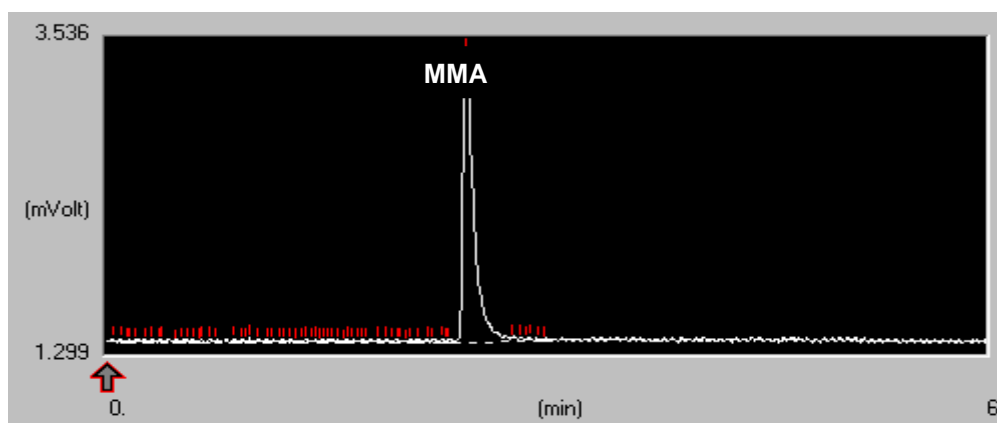


Figura D 1 - Cromatograma de um ensaio de despolimerização não catalítica do PMMA puro.

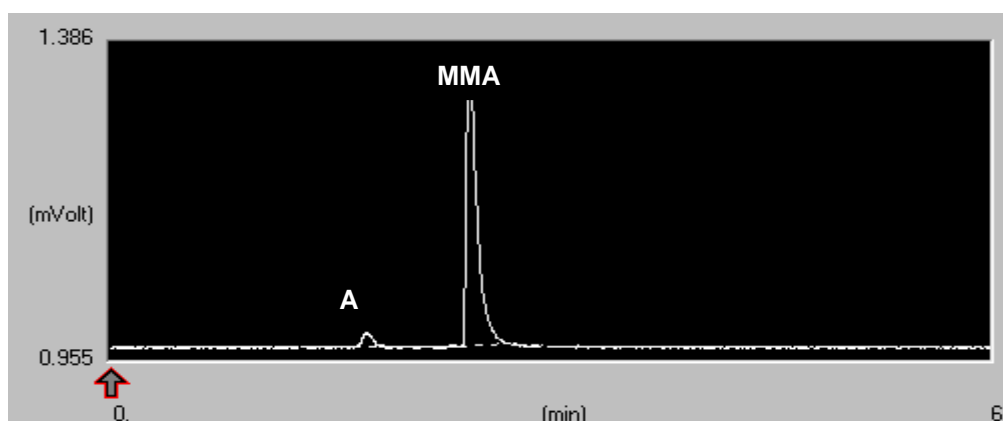


Figura D 2 - Cromatograma de um ensaio catalítico efectuado no estudo catalítico III com o polímero puro e o catalisador C6. A – ácido metacrílico.

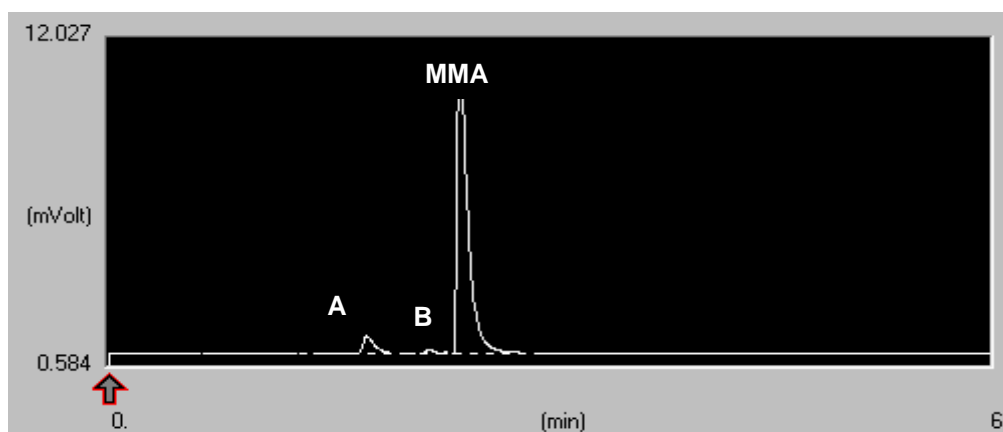


Figura D 3 - Cromatograma de um ensaio catalítico efectuado no estudo catalítico III com o polímero usado e o catalisador C6. A – ácido metacrílico; B – ácido acrílico.

Anexo E – Cálculos efectuados

O software Chrom-Card A/D, instalado no computador associado ao cromatógrafo, dá-nos a área dos picos dos cromatogramas de todos os produtos formados em função do tempo. A partir da área de monómero calcula-se o número de moles de MMA injectados no cromatógrafo através da seguinte expressão:

$$\frac{A_{\text{MMA}}}{\text{FR}} = n.^{\circ} \text{ de moles de MMA injectadas}$$

Onde A_{MMA} é a área de MMA e FR é o factor de resposta do detector do cromatógrafo, ao qual é atribuído inicialmente um valor de forma aleatória. Posteriormente este factor será determinado por um método tentativa-erro.

A concentração em monómero (C_{MMA}) em cada instante é dada por:

$$C_{\text{MMA}} = \frac{n.^{\circ} \text{ moles MMA injectados}}{\text{volume injeção}}$$

O volume de injeção, equivalente ao volume de loop, é $0,001 \text{ dm}^3$.

Conhecendo a concentração de monómero é possível calcular o caudal molar (F) através da seguinte expressão:

$$F = C_{\text{MMA}} \times Q_{\text{He}}$$

Em que Q_{He} é o caudal do hélio.

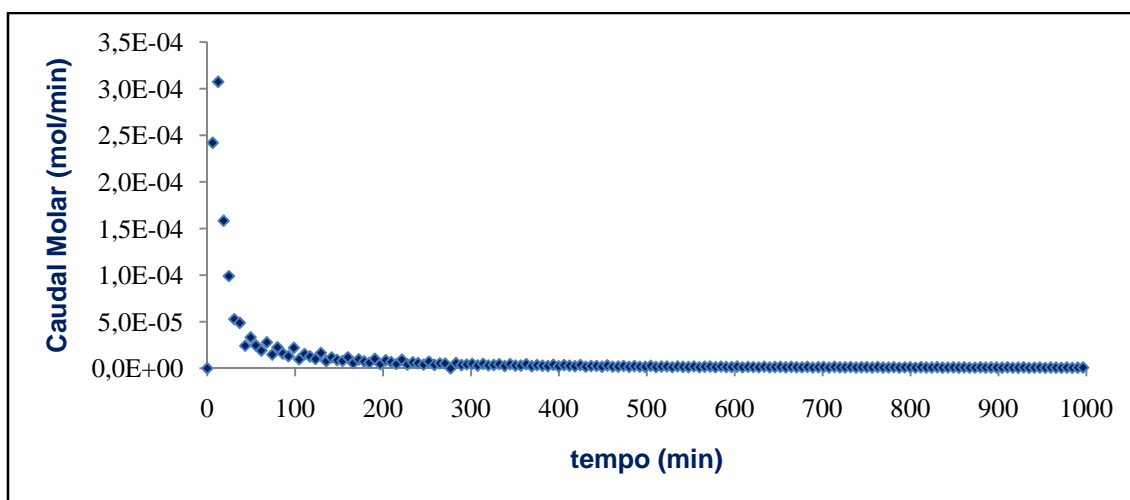


Figura E 1 - Caudal molar de MMA em função do tempo.

Aplicando a regra de Simpson aos valores do caudal molar passa-se de uma curva diferencial para uma curva cumulativa.

$$N_{i+2} = N_{i+1} + \frac{h}{3} \times (F_i + 4F_{i+1} + F_{i+2})$$

O valor de h é constante e corresponde ao intervalo de tempo entre cada injeção efectuada automaticamente no cromatógrafo que é de 6,15 min.

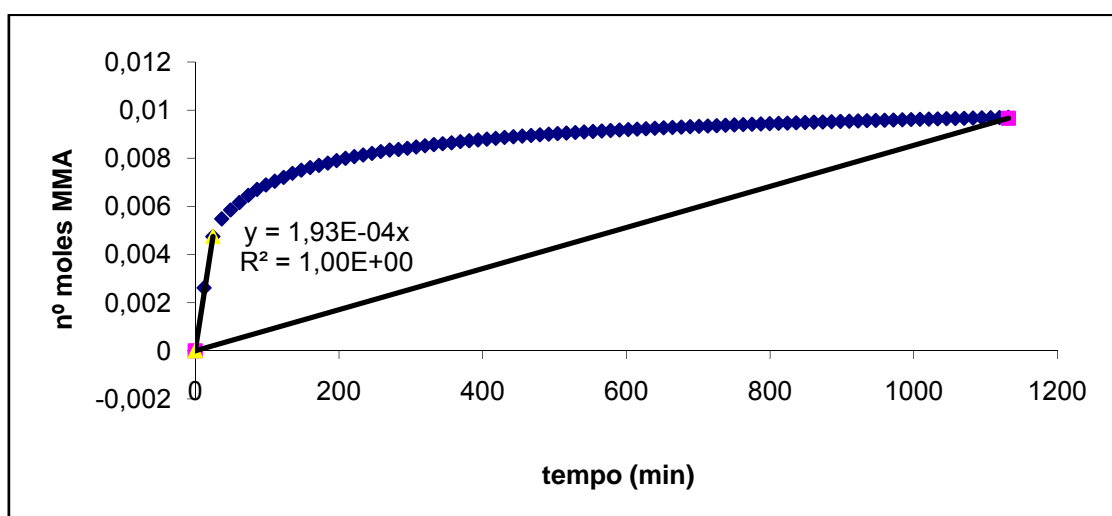


Figura E 2 - Curva cumulativa do n.º de moles de MMA libertado em função do tempo.

Conhecendo a massa inicial de polímero no reactor e o peso molecular do monómero (100,12 g/mol) calcula-se o número de moles iniciais de monómero.

Para determinar o valor correcto do factor de resposta marca-se no gráfico anterior os pontos correspondentes ao número de moles iniciais de MMA (0,0) e o número de moles de MMA consumidos e atribuem-se valores ao factor de resposta, até que o ultimo ponto da recta coincida com o ultimo ponto da curva experimental.

A velocidade inicial é determinada dividindo o declive da recta tangente aos primeiros pontos da curva pela massa de catalisador.

Com base no número de moles iniciais e no número de moles de MMA injectadas ao longo do tempo é possível calcular a conversão:

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{\text{n.º de moles de MMA injectadas}}{\text{n.º de moles de MMA iniciais}} \times 100$$

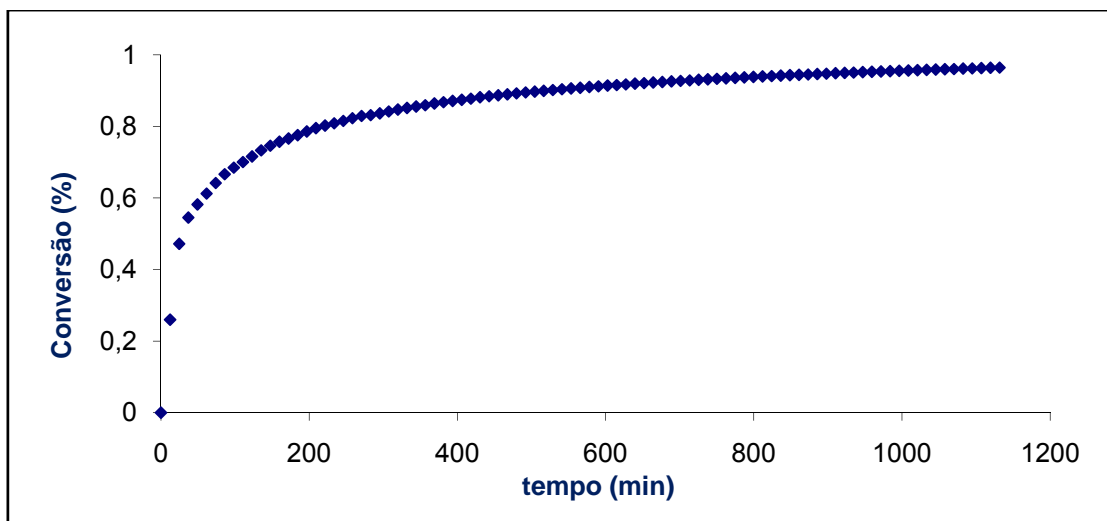


Figura E 3 - Conversão em função do tempo.

Por ultimo calcula-se a selectividade para monómero através da seguinte expressão:

$$\text{Selectividade (\%)} = \frac{\text{n.}^{\circ} \text{ moles de MMA formados}}{\text{n.}^{\circ} \text{ de moles total de produtos formados}}$$

Anexo F – Dados Experimentais

Data	PMMA	Catalisador	Massa Catalisador (g)	Massa PMMA inicial (g)	Massa PMMA reagiu (g)	Conversão (%)	T _{Inicial} Reactor (°C)	T _{Final} Reactor (°C)	Caudal He (ml/min)	Caudal ar (ml/min)	Formação de Coque	Observações
06-04-08	Usado	C7	0,102	1,01	0,912	90,3	322	319	125	--	Sim	Existe tempo de indução
07-04-08	Usado	E-C7	0,104	1,078	0,933	86,5	326	320	125	--	Sim	Existe tempo de indução
08-05-08	Usado	--	--	1,004	0,865	86,2	321	320	127	--	Sim	
27-05-08	Usado	C1	0,102	1,006	0,818	81,3	311	320	126	--	Sim	
28-05-08	Usado	C2	0,104	1,003	0,766	76,4	327	319	125	--	Sim	
02-06-08	Usado	C3	0,102	1,002	0,706	70,5	310	319	125	--	Sim	
03-06-08	Usado	C4	0,104	1,002	0,627	62,6	315	325	125	--	Sim	
04-06-08	Usado	C5	0,103	1,003	0,881	87,8	335	323	125	--	Sim	
23-06-08	Usado	C6	0,1	1,006	0,783	--	328	324	125	--	Sim	
24-06-08	Puro	--	--	1,001	0,966	96,5	--	--	125	--	Sim	

Data	PMMA	Catalisador	Massa Catalisador (g)	Massa PMMA inicial (g)	Massa PMMA reagiu (g)	Conversão (%)	T_{Inicial} Reactor (°C)	T_{Final} Reactor (°C)	Caudal He (ml/min)	Caudal ar (ml/min)	Formação de Coque	Observações
25-06-08	Puro	C1	0,102	1,003	0,912	90,9	317	320	125	--	Sim	
26-06-08	Puro	C2	0,1	1,003	0,813	81,0	325	320	125	--	Sim	
30-06-08	Puro	C3	0,102	1,006	0,917	91,1	--	--	125	--	Sim	
02-07-08	Puro	C4	0,104	1,004	0,846	84,3	331	321	125	--	Sim	
03-07-08	Puro	C5	0,103	1,007	0,967	96,0	332	324	125	--	Sim	
08-07-08	Puro	E-C7	0,107	1,001	0,864	86,3	319	320	125	--	Sim	
09-07-08	Puro	C7	0,104	1,006	0,919	91,3	322	323	125	--	Sim	
10-07-08	Puro	--	--	1,001	0,968	96,7	321	320	125	--	Sim	
30-07-08	Puro	C6	0,104	1,002	0,997	99,5	324	320	125	--	Sim	
11-09-08	Usado	C6	0,099	1,006	0,974	96,8	321	317	126	--	Sim	

Data	PMMA	Catalisador	Massa Catalisador (g)	Massa PMMA inicial (g)	Massa PMMA reagiu (g)	Conversão (%)	T _{Inicial} Reactor (°C)	T _{Final} Reactor (°C)	Caudal He (ml/min)	Caudal ar (ml/min)	Formação de Coque	Observações
14-07-08	Puro	--	--	1,001	0,91	91,0	319	320	125	--	Sim	
15-07-08	Puro	C5	0,106	1,006	0,875	97,5	324	321	125	--	Sim	Calcinação 1
16-07-08	Puro	C5	0,101	1,003	0,821	92,0	319	320	125	--	Sim	Calcinação 2
17-07-08	Puro	C5	0,106	1,007	0,917	85,0	329	320	126	--	Sim	sem pré-tratamento
15-09-08	Puro	C5	0,106	1,009	0,873	97,0	319	321	126	--	Sim	Calcinação 3
21-07-08	Puro	C5	0,104	1,007	0,715	71,0	303	301	125	--	Sim	Calcinação 1; 300°C
23-07-08	Puro	C5	0,109	1,009	0,582	57,7	293	278	126	--	Sim	Calcinação 1; 280°C
24-07-08	Puro	C5	0,107	1,008	0,736	--	324	320	125	--	Sim	Calcinação 2; 320°C
28-07-08	Puro	C5	0,103	1,006	0,872	86,7	300	301	125	--	Sim	Calcinação 2; 300°C
29-07-08	Puro	C5	0,102	1,006	0,523	52,0	283	283	125	--	Sim	Calcinação 2; 280°C

Data	PMMA	Catalisador	Massa Catalisador (g)	Massa PMMA inicial (g)	Massa PMMA reagiu (g)	Conversão (%)	T_{Inicial} Reactor (°C)	T_{Final} Reactor (°C)	Caudal He (ml/min)	Caudal ar (ml/min)	Formação de Coque	Observações
18-09-08	Puro	C5	0,105	1,007	0,916	91,0	327	320	126	--	Sim	Calcinação 3; 320°C
22-09-08	Usado	C5	0,101	1,001	0,902	90,1	329	322	126	--	Sim	Calcinação 2; 320°C
23-09-08	Puro	C6	0,103	1,002	0,975	97,3	325	319	126	--	Sim	Calcinação 2; 320°C
24-09-08	Usado	C6	0,103	1,006	0,953	94,7	321	319	126	--	Sim	Calcinação 2; 320°C
25-09-08	Puro	C1	0,106	1,007	0,931	92,4	320	321	125	--	Sim	Calcinação 2; 320°C
29-09-08	Usado	C1	0,106	1,005	0,882	87,8	318	319	125	--	Sim	Calcinação 2; 320°C
30-09-08	Puro	C2	0,108	1,007	0,823	81,7	319	320	125	--	Sim	Calcinação 2; 320°C
01-10-08	Usado	C2	0,104	1,009	0,779	77,2	319	320	125	--	Sim	Calcinação 2; 320°C
02-10-08	Puro	C3	0,106	1,004	0,915	91,1	318	316	125	--	Sim	Calcinação 2; 320°C
06-10-08	Usado	C3	0,103	1,004	0,846	84,3	308	316	126	--	Sim	Calcinação 2; 320°C

Data	PMMA	Catalisador	Massa Catalisador (g)	Massa PMMA inicial (g)	Massa PMMA reagiu (g)	Conversão (%)	T _{Inicial} Reactor (°C)	T _{Final} Reactor (°C)	Caudal He (ml/min)	Caudal ar (ml/min)	Formação de Coque	Observações
07-10-08	Puro	C4	0,105	1,005	0,908	90,3	324	322	125	--	Sim	Calcinação 2; 320°C
08-10-08	Usado	C4	0,104	1,000	0,755	90,3	330	320	126	--	Sim	Calcinação 2; 320°C
09-10-08	Puro	C7	0,108	1,009	1,007	99,8	318	318	126	--	Sim	Calcinação 2; 320°C
13-10-08	Usado	C7	0,109	1,010	0,930	92,1	320	319	126	--	Sim	Calcinação 2; 320°C
16-10-08	Puro	C7	0,102	1,002	0,960	95,8	323	318	126	--	Sim	Calcinação 2; 320°C
21-10-08	Usado	C7	0,103	1,002	0,920	91,8	320	320	126	--	Sim	Calcinação 2; 320°C
22-10-08	Puro	E-C7	0,105	1,011	0,742	83,3	320	316	126	--	Sim	Calcinação 2; 320°C
23-10-08	Usado	E-C7	0,104	1,011	0,845	83,6	324	325	126	--	Sim	Calcinação 2; 320°C
27-10-08	Puro	E-C7	0,103	1,006	0,880	87,5	322	323	126	--	Sim	Calcinação 2; 320°C
28-10-08	Usado	E-C7	0,103	1,005	0,630	62,7	319	324	126	--	Sim	Calcinação 2; 320°C

Data	PMMA	Catalisador	Massa Catalisador (g)	Massa PMMA inicial (g)	Massa PMMA reagiu (g)	Conversão (%)	T_{Inicial} Reactor (°C)	T_{Final} Reactor (°C)	Caudal He (ml/min)	Caudal ar (ml/min)	Formação de Coque	Observações
10-11-08	Puro	C6	0,104	1,007	1,031	100,0	325	316	112	13	Sim	Calcinação 2; 320°C
11-11-08	Puro	--	--	1,006	0,985	97,9	321	320	112	13	--	
12-11-08	Puro	C6	0,106	1,009	1,067	100,0	317	322	103	22	Sim	Calcinação 2; 320°C
13-11-08	Usado	C6	0,104	1,011	0,958	94,7	322	323	112	13	Sim	Calcinação 2; 320°C
18-11-08	Usado	--	--	1,003	0,957	95,4	321	320	113	13	--	
19-11-08	Puro	C5	0,107	1,003	0,367	36,6	262	258	126	--	Sim	Calcinação 2; 260°C
20-11-08	Puro	E-C7	0,106	1,003	1,035	100,0	319	--	113	13	Sim	Calcinação 2 a 500°C
24-11-08	Usado	E-C7	0,102	1,009	0,992	98,3	320	321	114	13	Sim	Calcinação 2 a 500°C
25-11-08	Usado	--	--	1,014	0,928	91,5	321	320	126	--	--	
27-11-08	Puro	C7	0,108	1,014	1,045	100,0	318	321	125	--	Sim	Calcinação 2 a 500°C

Data	PMMA	Catalisador	Massa Catalisador (g)	Massa PMMA inicial (g)	Massa PMMA reagiu (g)	Conversão (%)	T _{Inicial} Reactor (°C)	T _{Final} Reactor (°C)	Caudal He (ml/min)	Caudal ar (ml/min)	Formação de Coque	Observações
02-12-08	Usado	C7	0,106	1,006	0,879	87,4	319	320	113	13	Sim	Calcinação 2 a 500°C
03-12-08	Puro	--	--	1,009	0,999	99,0	319	316	112	13	--	
04-12-08	Usado	--	--	1,016	0,981	96,6	318	323	113	13	--	
09-12-08	Puro	C5	0,109	1,011	0,968	95,7	320	320	112	13	Sim	Calcinação 2; 320°C
14-01-09	Usado	C5	0,102	1,016	0,916	89,8	322	320	112	13	Sim	Calcinação 2; 320°C
15-01-09	Puro	C1	0,107	1,007	1,014	100,0	318	320	112	13	Sim	Calcinação 2; 320°C
19-01-09	Usado	C1	0,104	1,005	0,992	98,7	320	320	112	13	Sim	Calcinação 2; 320°C